

344890



PATENTE DE INVENCION

Ref: N^o. Le A 10 236-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de un medio herbicida".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

La presente invención se refiere a nuevos alquilmercaptoanilidas que tienen propiedades herbicidas, así como a un procedimiento para su preparación.

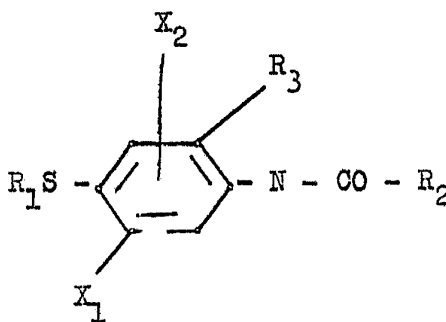
5.

Ya se ha dado a conocer que pueden emplear-



se alcoxianilidas como sustancias activas herbicidas. De ese grupo ha comprobado se eficaz particularmente el propionato de 3-cloro-4-metoxianilida (compárese: Patente alemana publicada N^o. 1.219.947).

5. Se ha encontrado que las nuevas alquilmercaptoanilidas de fórmula general



(I)

en la cual representan

10. R₁ restos de hidrocarburos alifáticos con hasta 8 átomos de carbono y estos restos substituídos al menos, por un miembro del grupo consistente en halógeno, hidroxí, alcoxi, carboxi, fenoxi e hidroxifenoxi;

15. R₂, un miembro del grupo consistente en restos de hidrocarburos alifáticos con hasta 9 átomos de carbono y estos restos substituídos al menos, por un miembro del grupo que comprende halógeno, hidroxí y alcoxi, así como en ciclobutilo, ciclopropilo y alcoxiciclopropilo;

20. R₃, un miembro del grupo consistente en hidrógeno y alquilo con 1 a 3 átomos de carbono;

X₁, un miembro del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de car-



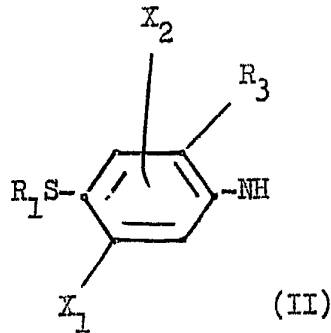
bono y haloalquilo, y

X₂, un miembro del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, metilo y etilo, tienen fuertes propiedades herbicidas.

5.

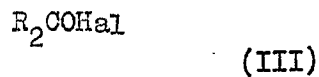
Además, se ha encontrado que se obtienen las anilidas de la fórmula (I) de tal manera que

(a) aril-aminas de fórmula



en la que R₁, R₃ y X₂ tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con haluros de ácido de fórmula

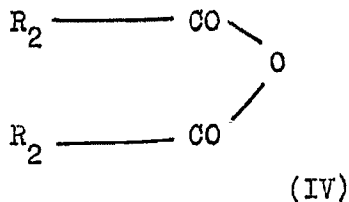
10.



en la que R₂ tiene el significado arriba indicado y Hal representa un miembro del grupo consistente en cloro y bromo, en presencia de un disolvente y de un agente aceptor de ácidos,

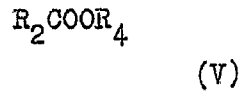
15.

(b) aril-aminas de fórmula (II) se hacen reaccionar con anhídridos de ácidos de fórmula

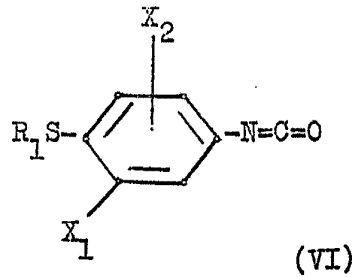




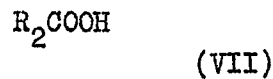
en la que R_2 tiene el significado arriba indicado, eventualmente en la presencia de un disolvente,
(c) aril-aminas de fórmula (II) se hacen reaccionar con ésteres de fórmula



5. en la que R_2 tiene el significado arriba especificado y R_4 representa un miembro del grupo consistente en alquilo de bajo peso molecular y fenilo,
(d) isocianatos de fórmula

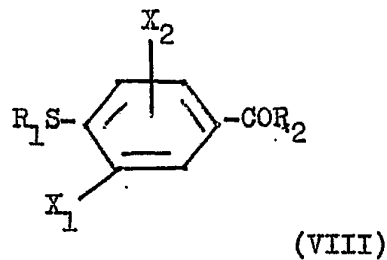


10 en la que R_1, X_1 y X_2 tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con ácidos de fórmula



en la que R_2 tiene el significado arriba especificado, en presencia de un disolvente bajo disociación de dióxido de carbono,

(e) aril-alquilcetonas de fórmula



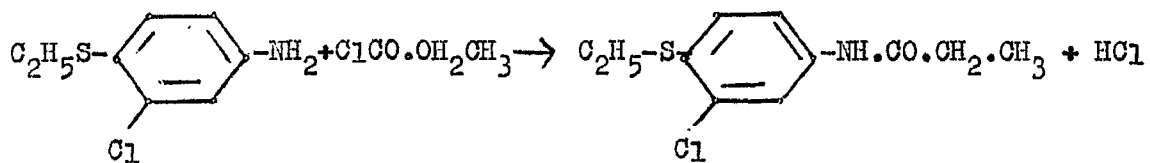


en la que R_1 , X_1 y X_2 tienen los significados arriba indicados y R_2 representará alquilo con hasta 9 átomos de carbono,

5. se hacen reaccionar con hidroxilamina para formar la correspondiente oxima y se traspone la última según la trasposición de Beckmann.

10. Ha de considerarse manifiestamente sorprendente el hecho de que las sustancias activas muestran una potencia herbicida superior contra malezas y yuyos y al mismo tiempo una mejor selectividad en cultivos agrícolas que las precitadas alcoxi-anilidas.

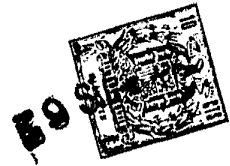
15. El desarrollo de la reacción del procedimiento (a) según la invención, con la aplicación de 3-cloro-4-etilmercaptoanilina y de ácido propiónico, puede ser ilustrado por el siguiente esquema de fórmulas:



(IX)

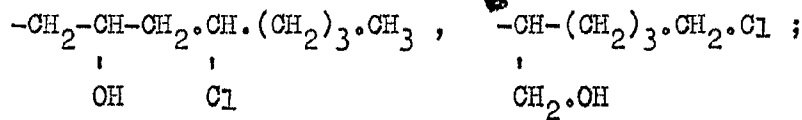
20. Las alquilmercaptoanilinas y los haluros de ácido están terminantemente caracterizados por las fórmulas (II) y (III). Los haluros de acilo ya son conocidos de la literatura; las alquilmercaptoanilinas, en parte aún no conocidas, serán descritas en la parte experimental de esta memoria.

En la fórmula (II) R_1 representa preferiblemente alquilo con 1 a 8, alqueniilo con 2 a 6 y alqui-

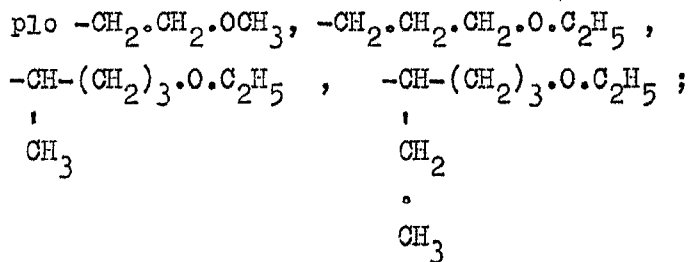


nilo con 2 a 3 átomos de carbono. Estos restos preferiblemente están sustituidos por cloro, bromo, fluor, hidroxí, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono, carboxi, fenoxi e hidroxifenoxi.

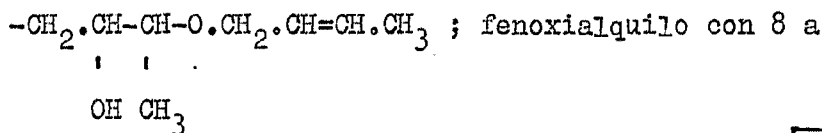
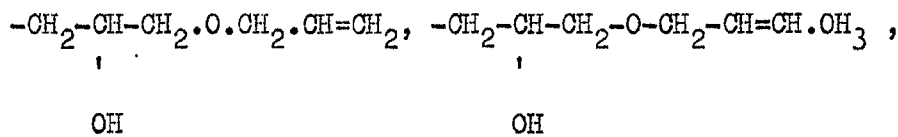
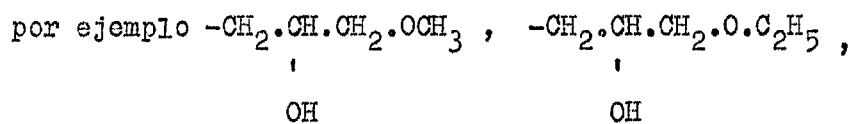
5. En la fórmula (II) R_1 representa particularmente alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, amilo, iso-amilo, pentilo, iso-pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo; alquilo halogenado con 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo β -cloroetilo, β y γ -cloropropilo, 3-cloroheptilo, 5-cloro-octilo; alqueno con 2 a 7 átomos de carbono, por ejemplo vinilo, alilo, metililo, β -butenilo, β -pentenilo, β -heptenilo; haloalqueno con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo $-\text{CH}=\text{CHCl}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{Cl}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$; alquínico con 2 a 3 átomos de carbono, por ejemplo $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$ ó $-\text{CH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$; hidroxialquilo con 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\begin{matrix} \text{OH} & & \text{CH}_2-\text{OH} \\ | & & | \end{matrix}$ $-\text{CH}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ ó $-\text{CH}-(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}_3$; halohidroxialquilo con 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, $\begin{matrix} \text{OH} & & \text{OH} \\ | & & | \end{matrix}$




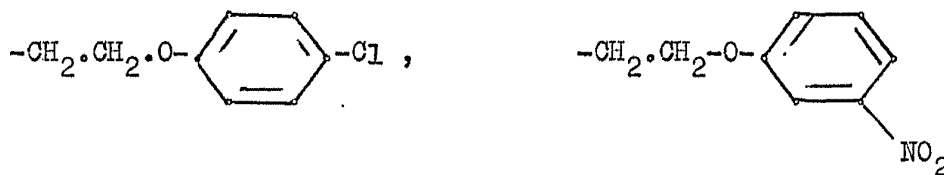
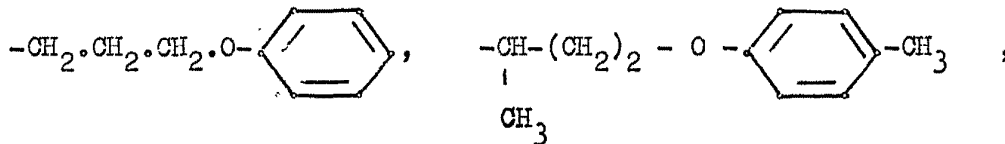
alcoxiálquilo con 2 a 8 átomos de carbono, por ejem-

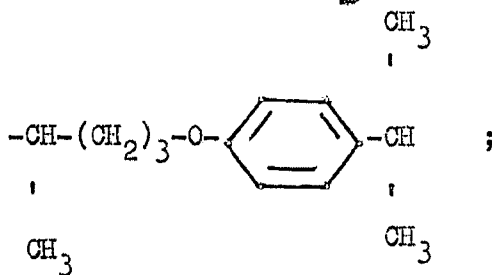
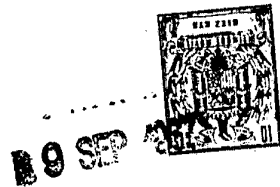


5. alcoxihiidroxiálquilo con 2 a 8 átomos de carbono,

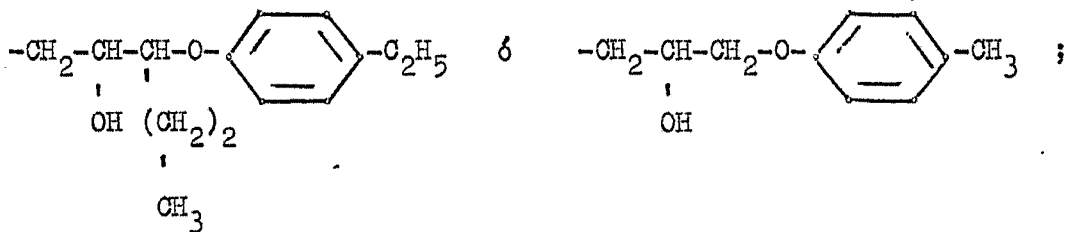
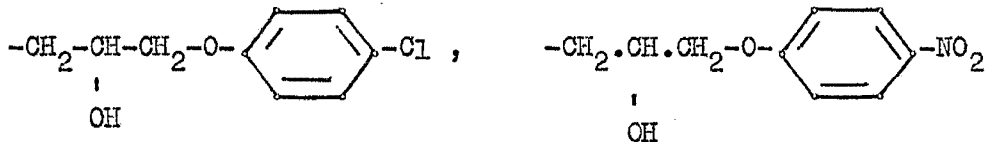
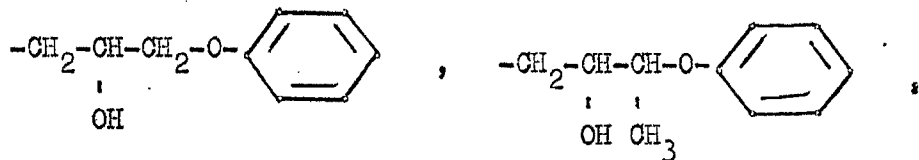


14 átomos de carbono, por ejemplo $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}-$ 



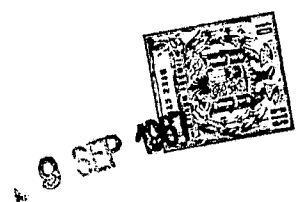


hidroxifenoxialquilo con 9 a 14 átomos de carbono, por ejemplo



y carboxialquilo con 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo

$$\begin{array}{c}
 -\text{CH}_2-\text{COOH}, \quad -\text{CH}-\text{COOH}, \quad -\text{CH}-\text{COOH}, \quad -\text{CH}-\text{COOH}, \\
 | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad (\text{CH}_2)_2 \qquad \qquad \qquad (\text{CH}_2)_5 \\
 | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3
 \end{array}$$



- 3-metoxi-4-metil-mercapto-anilina,
- 3-metoxi-4-etil-mercapto-anilina,
- 3-metoxi-4-n-propil-mercapto-anilina,
- 3-metoxi-4-isopropil-mercapto-anilina,
- 5. 3-metoxi-4-n-butil-mercapto-anilina,
- 3-metoxi-4-sec-butil-mercapto-anilina,
- 3-etoxi-4-metil-mercapto-anilina,
- 3-propoxi-4-metil-mercapto-anilina,
- 3,5-dicloro-4-metil-mercapto-anilina,
- 10. 3,5-dicloro-4-etil-mercapto-anilina,
- 3,5-dicloro-4-n-propil-mercapto-anilina,
- 3,5-dicloro-4-n-butil-mercapto-anilina,
- 3-cloro-5-metil-4-metil-mercapto-anilina,
- 3-cloro-5-metil-4-etil-mercapto-anilina,
- 15. 3-cloro-5-metil-4-n-propil-mercapto-anilina,
- 3-cloro-5-metil-4-n-octil-mercapto-anilina,
- 2-metil-4-metil-mercapto-anilina,
- 2-metil-3-cloro-4-metil-mercapto-anilina,
- 3-cloro-6-metil-4-metil-mercapto-anilina,
- 20. 4-alil-mercapto-anilina, 4-metalil-mercapto-anilina,
- 4-crotil-mercapto-anilina,
- 4-propargil-mercapto-anilina,
- 3-cloro-4-alil-mercapto-anilina,
- 3-cloro-4-metalil-mercapto-anilina,
- 25. 3-cloro-4-crotil-mercapto-anilina,
- 3-cloro-4-propargil-mercapto-anilina,
- 3,5-dicloro-4-alil-mercapto-anilina,
- 3,5-dicloro-4-metalil-mercapto-anilina,
- 3,5-dicloro-4-crotil-mercapto-anilina,
- 30. 3,5-dicloro-4-propargil-mercapto-anilina,

9 SEP 1967

-11-

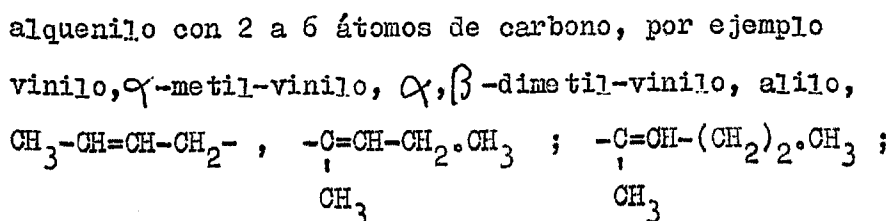
- 3-metil-4-alil-mercapto-anilina,
3-metoxi-4-alil-mercapto-anilina,
3-metoxi-4-metilalil-mercapto-anilina,
3-metoxi-4-crotil-mercapto-anilina,
5. 3-metoxi-4-propargil-mercapto-anilina,
4-(β -hidroxi-etil)-mercapto-anilina,
4-(β -hidroxi-n-propil)-mercapto-anilina,
4-(β -hidroxi-isopropil)-mercapto-anilina,
4-(β -hidroxi-n-butil)-mercapto-anilina,
10. 4-(β -hidroxi- γ -cloro-n-propil)-mercapto-anilina,
4-(β -hidroxi- γ -fenoxi-n-propil)-mercapto-anilina,
3-cloro-4 (β -hidroxi-etil)-mercapto-anilina,
3-cloro-4 (β -hidroxi-n-propil)-mercapto-anilina,
3-cloro-4 (β -hidroxi-isopropil)-mercapto-anilina,
15. 3-cloro-4 (β -hidroxi-n-butil)-mercapto-anilina,
3-cloro-4 (β -hidroxi- γ -aliloxi-n-propil)-mercapto-anilina,
3-cloro-4 (β -hidroxi- γ -cloro-n-propil)-mercapto-anilina,
3-cloro-4 (β -hidroxi- γ -fenoxi-n-propil)-mercapto-anilina,
20. 3-bromo-4-(β -hidroxi-etil)-mercapto-anilina,
3-metoxi-4-(β -hidroxi-etil)-mercapto-anilina,
4-metilmercapto-N-metil-anilina,
3-cloro-4-metilmercapto-N-metil-anilina,
25. 4-etilmercapto-N-metil-anilina,
3-cloro-4-metilmercapto-anilina,
3-cloro-4-etilmercapto-anilina,
4-metilmercapto-N-isopropil-anilina,
4-alilmercapto-N-isopropil-anilina,
30. ácido 5- γ -amino-fenil- γ -tioglicólico,



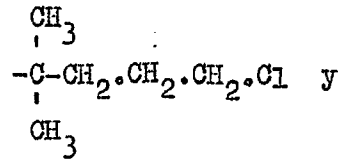
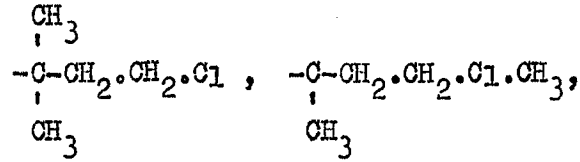
ácido 5- β -cloro-4-aminofenil- γ -tioglicólico,
 ácido 5- β -aminofenil- α -metil-tioglicólico,
 ácido 5- β -cloro-4-aminofenil- α -metil-tioglicólico.

5. En la fórmula (III), R₂ representa preferiblemente alquilo con 1 a 9, alqueno con 2 a 6, alquino con 2 a 3 átomos de carbono. Estos restos pueden estar sustituidos por cloro, bromo, fluor, hidroxilo, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono. Además, R₂ representa preferiblemente ciclobutilo, ciclopropilo, así como alcoxíciclopropilo con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alcoxi.
- 10.

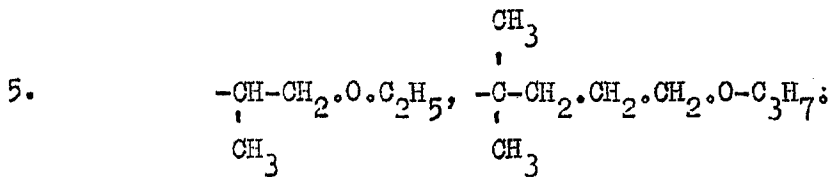
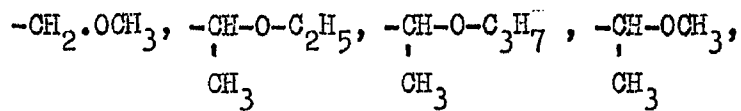
15. En la fórmula (III), R₂ representa particularmente alquilo con 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo etilo, isopropilo, sec-butilo, ter-butilo, α -metil-butilo, α,α -dimetil-butilo, α -metil-pentilo, α,α -dimetil-pentilo, α -metil-hexilo; α,α -dimetil-hexilo;



20. alquino con 2 a 3 átomos de carbono, por ejemplo $\text{OH}\equiv\text{C-}$, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-}$; mono, di y trihaloalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo $\text{-CH}_2\text{Cl}$, -CHCl_2 , -CCl_3 , $\text{-CH}_2\text{Br}$, $\text{-CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_3\text{-CH-}$, $\text{CH}_3\text{-CH-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{.Cl}$,
 $\underset{\text{CH}_3}{\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{.Cl}$, $\underset{\text{CH}_3}{\text{-CH-CHCl.CH}_3}$, $\underset{\text{Br}}{\text{CH}_3\text{-CH-}}$



alcoxiálquilo con 2 a 9 átomos de carbono, por ejemplo



- Como haluros de acilo apropiados sean mencionados: cloruro de monocloro, dicloro y tricloroacetilo, cloruro de bromoacetilo, cloruro de fluoroacetilo, cloruro de metoxi y etoxiacetilo, cloruro y bromuro de propionilo, cloruro de α y β -cloropropionilo, cloruro de α -metoxipropionilo, cloruro de isobutirilo, cloruro de trimetilacetilo, cloruro de α -metilbutirilo, cloruro de α, α -dimetilbutirilo, cloruro de α -metilvalerianilo, cloruro de α, α -dimetilvalerianilo, cloruro de α -metilcaproilo, cloruro de α -metil-n-heptililo, cloruro de acrililo, cloruro de metacrililo, cloruro de tiglilo, cloruro de vinilacetilo, cloruro de crotonilo, cloruro de propiolilo, cloruro de tetrólilo, cloruro de ciclopropancarboxililo, cloruro de ciclo-
- 10.
- 15.
- 20.



9 SEP 1961

butencarboxililo.

5. Como diluyentes entran en consideración esencialmente agua y disolventes orgánicos inertes. A ellos pertenecen éteres, tales como éter dietílico, dioxano y tetrahidrofurano; ésteres, tales como acetatos de metilo y butilo; hidrocarburos, tales como benceno y tolueno, así como hidrocarburos clorados, tales como tetracloroetano, tetracloruro de carbono y clorobenceno.

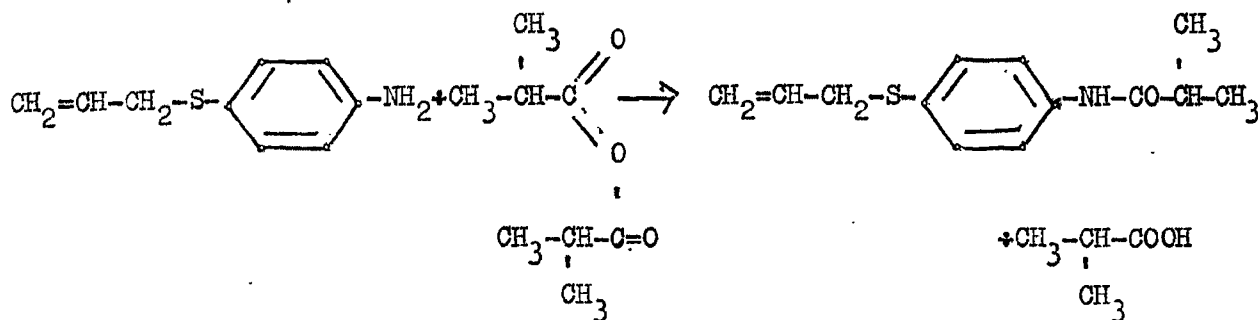
10. Como agentes aceptores de ácidos entran en consideración los agentes inorgánicos y orgánicos usuales, por ejemplo, carbonato sódico, trietilamina y piridina.

15. Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de límites amplios; por lo general, se trabaja entre 10° y 100°C, preferiblemente entre 40° y 80°C.

20. En la ejecución del procedimiento se aplican los componentes de reacción en cantidades aproximadamente equimoleculares, no siendo de importancia la cuestión de partirse de la amina y de agregarse el haluro de acilo o de procederse a la inversa.

25. La mezcla de reacción es elaborada en la forma usual. En la mayoría de los casos, los productos se presentan directamente en forma cristalina.

La reacción según el procedimiento (b) puede ser representada por el siguiente esquema de fórmulas:



Las sustancias de partida necesarias están caracterizadas terminantemente por las fórmulas (II) y (IV). Los anhídridos de ácidos, en parte ya son conocidos de la literatura; procedimientos para la preparación de las alquylmercaptoanilinas en parte aún desconocidas serán descritos en la parte experimental de esta memoria. En las fórmulas (II) y (IV), R₁, R₂, R₃, X₁ y X₂ tienen los significados preferidos arriba indicados. Las arilaminas mencionadas con referencia al procedimiento (a), pueden ser aplicadas también en el procedimiento (b).

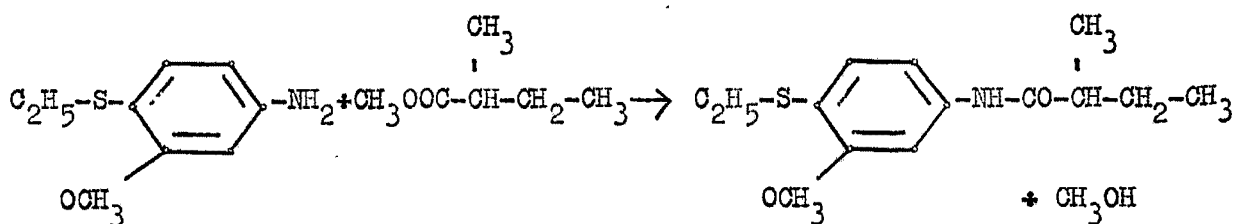
Como anhídridos de ácidos sean mencionados: anhídrido cloroacético, anhídrido dicloroacético, anhídrido propiónico, anhídrido isobutírico, anhídrido α-metilvaleriánico.

Como disolventes se emplean disolventes orgánicos inertes. A ellos pertenecen esencialmente: hidrocarburos, tales como benceno y tolueno; hidrocarburos clorados, tales como tetracloroetano, tetracloruro de carbono, clorobencenos y clorotoluenos, así como éteres, tales como dioxano y tetrahidrofurano.



Las reacciones pueden ser llevadas a cabo dentro de un margen amplio de temperatura. Por lo general, se trabaja entre -20°C y $+40^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 0° y 30°C .

5. La reacción es realizada convenientemente con cantidades equimoleculares de las sustancias de partida. Uno de los componentes de reacción es aplicada preferiblemente en solución, mientras que el otro participante, en la reacción es agregado como tal o en solución. La elaboración de la mezcla de reacción procede en la forma usual.
10. La reacción según el procedimiento (c) puede ser representada por el siguiente esquema de fórmulas:



15. Las sustancias de partida están caracterizadas terminantemente por las fórmulas (II) y (V). Los ésteres ya son conocidos de la literatura; la preparación de las alquilmercaptoanilinas, tan solo en parte conocidas, se describirá en la parte experimental de esta Memoria. En las fórmulas (II) y (V), R_1 , R_2 , R_3 , X_1 y X_2 tienen los significados preferidos arriba especificados.
20. Las arilaminas mencionadas con referencia al procedimiento (a) pueden ser aplicadas también en



el procedimiento para la preparación de los alquilm-
captofenilisocianatos, en parte todavía desconocidos,
se describirá en la parte experimental de esta memo-
ria. En las fórmulas (VI) y (VII), R_1 , R_2 , X_1 y X_2
5. tienen los mismos significados preferidos arriba in-
dicados.

Como ejemplos de los isocianatos según la
fórmula (VI) pueden mencionarse todos los isocianatos
que son preparables según métodos conocidos a partir
10. de las arilaminas citadas con referencia al procedi-
miento (a), con excepción de las arilaminas que en la
cadena lateral llevan un grupo hidroxilo o carboxilo
o que están alquiladas en el átomo de nitrógeno. En
detalle sean citados los siguientes isocianatos:

15. 4-alilmercapto-fenilisocianato, 4-isopropilmercapto-
fenilisocianato, 3-cloro-4-etilmercapto-fenilisocianato,
3-metil-4-alilmercapto-fenilisocianato, 3-metoxi-4-
etilmercapto-fenilisocianato, 3,5-dicloro-4-alilmer-
capto-fenilisocianato.

20. Como ejemplos de los ácidos según la fórmula
(VII), en detalle, pueden mencionarse: ácido cloro-
acético, ácido bromoacético, ácido fluoracético,
ácido dicloroacético, ácido metoxiacético, ácido
etoxiacético, ácido tricloroacético, ácido α -cloro-
25. propiónico, ácido β -cloropropiónico, ácido α -metoxi-
propiónico, ácido isobutírico, ácido trimetilacético,
ácido α -metilbutírico, ácido α,α -dimetilbutírico,
ácido α -metilvaleriánico, ácido α,α -dimetilva-
leriánico, ácido α -metilcaprónico, ácido α -metil-n-
30. heptílico, ácido tíglico, ácido vinilacético, ácido



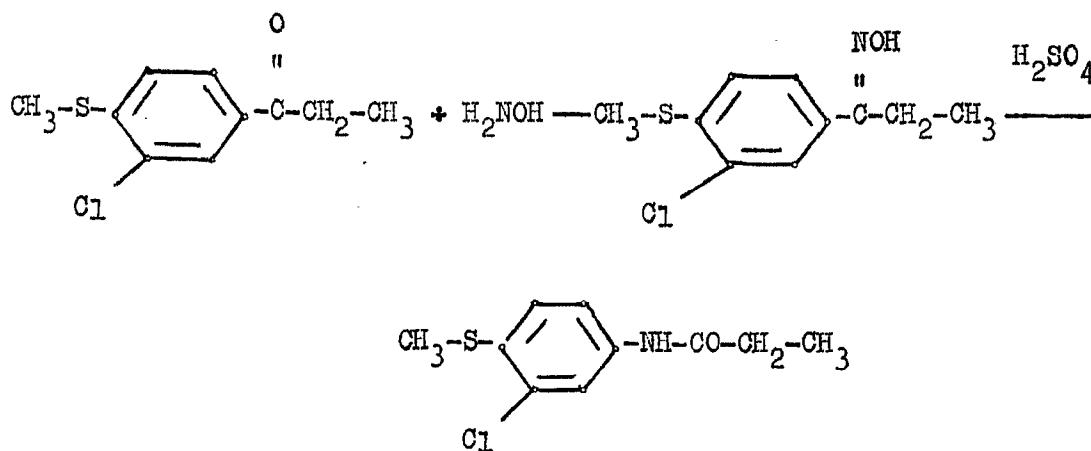
crotónico, ácido propiólico, ácido crotonílico, ácido ciclopropánico, ácido ciclobutánico.

5.

La reacción puede proceder en presencia de disolventes orgánicos inertes, tales como clorobenceno, diclorobenceno o nitrobenzeno, con reflujo. La elaboración de la mezcla de reacción es efectuada en la forma usual.

10.

La reacción según el procedimiento (e) puede ser representada por el siguiente esquema de fórmulas:



15.

Las sustancias de partida necesarias son en parte conocidas y están caracterizadas terminantemente por la fórmula (VIII). En esta fórmula, R₁, R₂, X₁ y X₂ tienen el mismo significado preferido arriba indicado.

Como ejemplos de las alquilmertofenilalquilcetonas de acuerdo con la fórmula (VIII), en detalle, sean mencionados:



- 5. \sphericalangle (3-cloro-4-etilmercapto)-fenil \sphericalangle -propilcetona,
 \sphericalangle (4-etilmercapto)-fenil \sphericalangle -propilcetona,
 \sphericalangle (3,5-dicloro-4-etilmercapto)-fenil \sphericalangle -isopropilcetona,
 \sphericalangle (3-cloro-4-etilmercapto)-fenil \sphericalangle - \sphericalangle (1-metil)-butil \sphericalangle -
cetona.

- 10. La reacción y el aislamiento de los productos de reacción proceden según procedimientos conocidos. La preparación de las oximas a partir de las cetonas y de hidroxilamina puede ser realizada en metanol, etanol, dioxano o tetrahidrofurano; la trasposición de Beckmann puede proceder bajo acción catalítica en ácido sulfúrico concentrado, ácido clorhídrico gaseoso, cloruro de benceno-sulfonilo, cloruro de aluminio o pentacloruro de fósforo en éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano, en ácido acético glacial, en benceno, en piridina y hasta en el mismo ácido sulfúrico concentrado.

- 15. Las sustancias activas tienen propiedades herbicidas y pueden encontrar aplicación como herbicidas totales y para combatir malezas en cultivos agrícolas, tales como cereales, maíz, arroz, remolachas o nabos, colza y zanahorias. Como malezas, en el sentido estricto de la palabra, entran en consideración todas las malezas que crecen en estos cultivos. Pueden combatirse particularmente bien: *Sinapis arvensis*, *Chenopodium album*, *Stellaria media*, *Urtica urens* y *Echinochloa crus galli*.

- 20. Las sustancias activas según el invento pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, pol-
- 25.
- 30.



- vos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir disolventes líquidos y/o sustancias de vehículo sólidas, eventualmente con el empleo de sustancias superficialmente activas, es decir, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de utilizarse agua como diluyente, pueden emplearse, por ejemplo, también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes orgánicos entran en consideración esencialmente: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno; hidrocarburos clorados, tales como clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua; como sustancias de vehículo sólidas; polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco y creta, y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos; como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

30. Las formulaciones, por lo general, contienen



entre un 0,1% y un 95% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre un 0,5% y un 90% en peso.

- La aplicación procede óptimamente en el procedimiento de post-germinación y particularmente, si
5. las malezas se encuentran en un estado de poca edad. Si se aplican las sustancias activas como herbicidas totales, el contenido de sustancia activa, por lo general, está entre un 0,1% y un 2% en peso, preferiblemente entre un 0,2% y un 0,8% en peso. Si las
10. sustancias activas son aplicadas como herbicidas selectivos, entonces el contenido de sustancia activa está entre un 0,2% y un 0,01% en peso.

EJEMPLO A.

Ensayo post-germinación.

15. Disolvente: 20 partes en peso de acetona.
emulsivo: 5 partes en peso de alquilarilpoliglicol-éter.

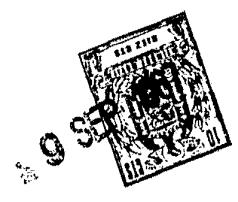
20. Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado subsiguientemente con agua hasta la concentración deseada.

25. La preparación de sustancia es pulverizada sobre plantas de ensayo que tienen una altura de 5 a 15 cm, aproximadamente hasta justamente su mojadura como de rocío. Al cabo de tres semanas se determina el grado de daño de las plantas y se lo clasifica con las notas de 0 a 5 que tienen los siguientes
30. significados:



- 0 = ningún efecto,
- 1 = leves manchas individuales de quemadura,
- 2 = marcados daños en las hojas
- 3 = hojas y partes de tallo individuales parcialmente
muertas,
- 5. 4 = planta parcialmente destruída,
- 5 = planta completamente muerta.

Las sustancias activas, sus concentraciones
y los resultados surgen de la siguiente tabla:



T A B L A

Ensayo post-germinación

Sustancia activa	Concen- tración de la sustan- cia ac- tiva %	arroz	colza	Re- mo- la- cha	Sina- pis- ar- ven- sis	Che- no- po- dium al- bum	Echi- no- chloa crus- galli- bum
<chem>CCN(C)Cc1ccc(Cl)c(OC)c1</chem>	0	0,2	1	4	4	5	4-5
	"	0,1	0	3	4	5	4
		0,05	0	3	3	5	3
		0,025	0	1	2	5	2
(conocido)							
<chem>CCN(C)Cc1ccc(Cl)cs1</chem>	0	0,2	2	0-1	3	5	5
	"	0,1	1	0	2	5	5
		0,05	0	0	1	5	5
		0,025	0	0	0	5	5
<chem>CCN(C)Cc1ccc(Cl)cs1C=C</chem>	0	0,2	1-2	2	3	5	5
	"	0,1	1	1	3	5	5
		0,05	0	0	2	5	4-5
		0,025	0	0	0	5	4



T A B L A 2

Ensayo post-germinación

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa %	arroz	trigo	Sina pis arvensis	Chenopodium album	Echinocloa crus galli
<chem>CCOC1=CC=C(C=C1)NC(=O)CC</chem> (conocido)	0,1	0	2	5	4	4
	0,05	0	1	5	3	3
	0,025	0	0	5	2	1-2
<chem>CCSC1=CC=C(C=C1)NC(=O)C(C)CC</chem>	0,1	0	0	5	5	4-5
	0,05	0	0	5	5	4
	0,025	0	0	5	4-5	2
<chem>CCSC1=CC=C(C=C1)NC(=O)C(C)CC</chem>	0,1	0	1	5	5	3-4
	0,05	0	0	5	5	2-3
	0,025	0	0	5	5	2
<chem>CCCCSC1=CC=C(C=C1)NC(=O)C(C)CC</chem>	0,1	0	0	5	5	5
	0,05	0	0	5	5	5
	0,025	0	0	5	5	4

9 SEP



T A B L A 2

Ensayo post-germinación

Sustancia activa	concen- tración de la sustan- cia ac- tiva %	arroz	tri- go	Sina- pis ar- ven- sis	Cheno- podium album	Echinochloa crus galli
<chem>CC(C)S-c1ccc(NC(=O)C)cc1Cl</chem>	0,1	2	0	5	5	5
	0,05	1	0	5	5	4
	0,025	0	0	5	5	3-4
<chem>CC(C)S-c1ccc(NC(=O)CC)cc1Cl</chem>	0,1	0	0	5	5	5
	0,05	0	0	5	5	4
	0,025	0	0	5	5	4
<chem>CC(C)S-c1ccc(NC(=O)CC)cc1Cl</chem>	0,1	1	2	5	5	5
	0,05	0	1	5	5	5
	0,025	0	0	5	5	5
<chem>CCCCS-c1ccc(NC(=O)CC)cc1Cl</chem>	0,1	2	1	5	5	5
	0,05	1	0	5	5	5
	0,025	0	0	5	5	3-4

T A B L A 2

9 SEP



Ensayo post-germinación

Sustancia activa	concen- tración de la sustan- cia ac- tiva %	arroz	tri- go	Sing- pis- arven- sis	Cheno- podium album	Echi- nochloa crus- galli
<chem>CCCCS-c1ccc(NC(=O)CC)c(Cl)c1</chem>	0,1	3	1	5	5	5
	0,05	2	0	5	5	5
	0,025	0	0	5	5	5
<chem>CC(C)CS-c1ccc(NC(=O)CC)c(Cl)c1</chem>	0,1	2	2	5	5	5
	0,05	2	1	5	5	5
	0,025	0	0	4-5	5	5
<chem>CC(C)=CCS-c1ccc(NC(=O)CC)c(Cl)c1</chem>	0,1	2	0	5	5	5
	0,05	2	0	5	5	4-5
	0,025	0	0	4	5	4-5
<chem>CC=CCS-c1ccc(NC(=O)CC)c(Cl)c1</chem>	0,1	2	1	5	5	4-5
	0,05	1	0	4-5	5	4-5
	0,025	0	0	4-5	5	4-5

9 SEP 1967

Método general de preparación de las referidas alquil-
mercaptoanilinas.

- En un matraz provisto de un dispositivo agi-
tador, de un embudo de goteo, de un termómetro inte-
rior y de un refrigerante de reflujo, que tiene una
capacidad de 4 litros, se introducen 1 mol de un p-
nitroclorobenceno (por ejemplo p-nitro-clorobenceno,
3,4-dicloro-1-nitrobenceno o 3-metoxi-4-cloro-1-nitro-
benceno) y 500 ml de agua. Se calienta la mezcla a
100°C y bajo agitación se agrega gota a gota, por ejem-
plo, una solución caliente de 340 g (un poco más de
2,5 moles) de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 670 ml de agua. La veloci-
dad de goteo es elegida de tal modo que la temperatu-
ra queda a 100°C aproximadamente sin aportación de ca-
lor exterior. Una vez terminada la adición de la solu-
ción de sulfuro de sodio, se mantiene la solución de
reacción todavía durante 5 horas a 105°C (temperatura
de reflujo). Luego se enfría bajo agitación hasta 45°C,
se recoge por succión la pequeña cantidad de productos
secundarios cristalinos precipitados y se emplea la so-
lución clara de los p-aminotiofenolatos (por ejemplo
p-aminotiofenolato, 2-cloro-4-aminotiofenolato o 2-meto-
xi-4-aminotiofenolato) para la preparación de las
4-alquilmercaptoanilinas, como lo demuestra el siguien-
te ejemplo.

- A la solución obtenida, como arriba se ha des-
crito, de, por ejemplo, o-cloro-p-aminotiofenolato, se
agrega gota a gota a la temperatura ambiente bajo agi-
tación una solución de 76,5 g (1 mol) de cloruro de
alilo en 200 ml de tetrahidrofurano. Una vez terminada



la adición, se calienta el contenido del matraz a 60°C, se mantiene esta temperatura durante 4 horas y entonces se deja enfriar. El producto de reacción se separa en forma oleosa en la superficie y puede ser sacado. La

5. purificación procede por destilación en el vacío. La 3-cloro-4-alilmercaptoanilina se solidifica en forma cristalina en el recipiente de destilación.

P.f. = 36-38°C. Rendimiento: un 83% de la teoría, calculado sobre el 3,4-dicloro-1-nitrobenzoceno aplicado.

10.

Del mismo modo, al partirse del p-nitroclorobenceno, se obtiene 4-alilmercaptoanilina; P.e. 0,15 mm = 113-114°C. La mayoría de los demás medios de alquilación puede ser aplicada sin disolvente. La siguiente

15:

tabla dá un resumen de algunas de las alquilmercaptoanilinas preparadas:

Sustancia de partida	agente de alquilación	producto de reacción
	óxido de etileno	
	óxido de propileno	
	sulfato de dimetilo	
		P.e. 101-102° 0.07mm

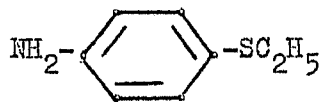


9 SEP 1967

Sustancia de partida agente de alquilación producto de reacción



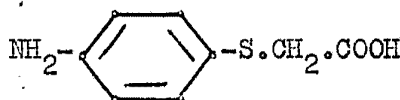
sulfato de dietilo



P.e. 104-105°
0.07 mm

"

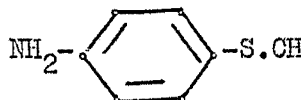
ácido cloroacético



P.f. = 197-199°C.

"

2-cloropropano



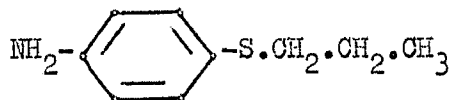
CH₃

CH₃

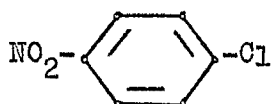
P.e. 80-84°C 0.04 mm.

"

1-bromopropano

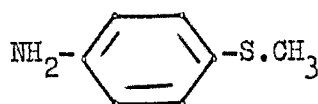


P.e. 120-122°C 0.09 mm



Cl

sulfato de dimetilo

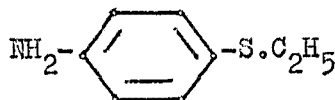


Cl

P.f. 70-72°

"

sulfato de dietilo

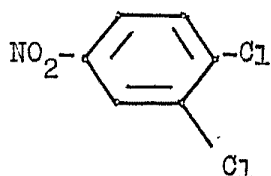


Cl

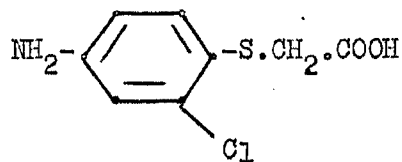
P.f. 48-50°



Sustancia de partida agente de alquilación producto de reacción



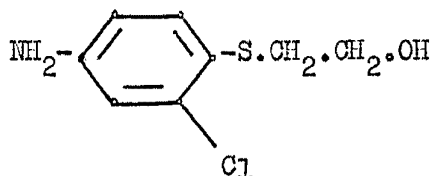
ácido cloroacético



P.f. 147-149°

"

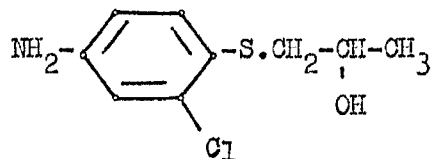
óxido de etileno



P.f. 175-176°/0.08 mm.

"

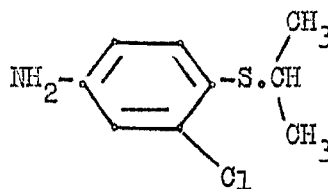
óxido de propileno



P.e. 180-185° 0.08 mm.

"

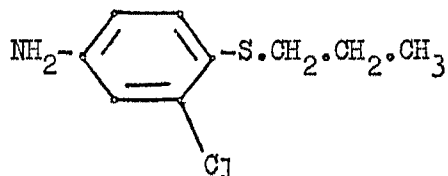
2-cloropropano



P.f. 49-51°

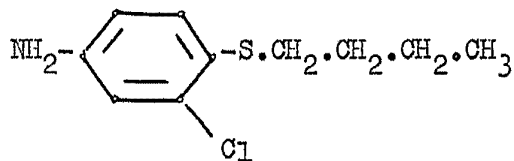
"

1-bromopropano



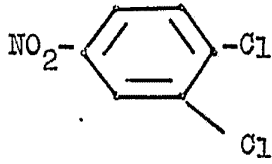
"

1-bromobutano

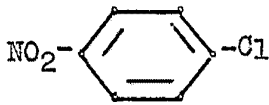
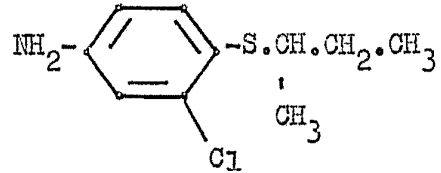




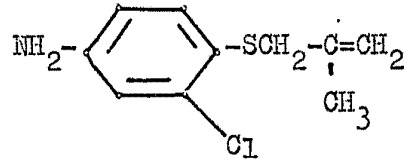
Sustancia de partida agente de alquilación producto de reacción



2-clorobutano

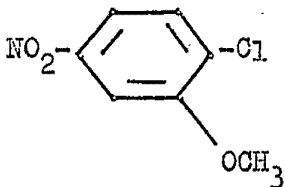
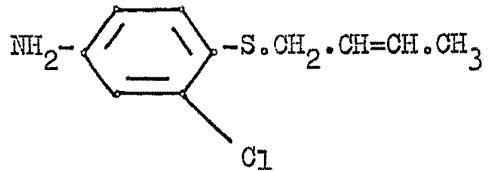


cloruro de metalilo

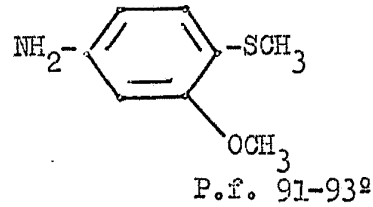


"

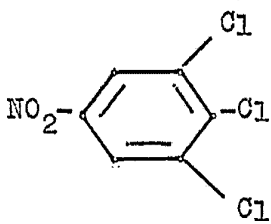
bromuro de crotilo



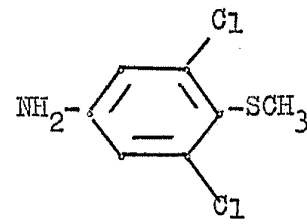
sulfato de dimetilo



P.f. 91-93°



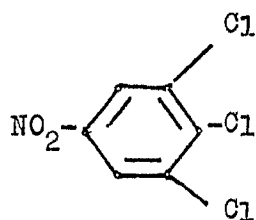
sulfato de dimetilo



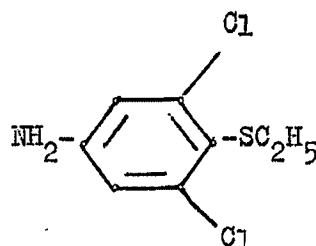
P.f. 122-124°



Sustancia de partida agente de alquilación producto de reacción



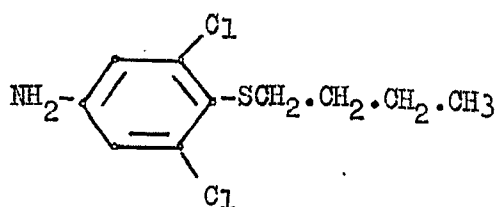
sulfato de dietilo



P.f. 103-105°

"

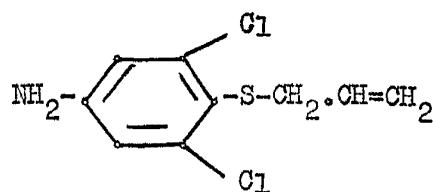
bromuro de n-butilo



P.f. 90-92°

"

cloruro de alilo



P.f. 102-104°

Los rendimientos están entre un 60% y un 90%,
calculado sobre el nitroclorobenceno aplicado.

EJEMPLO 2 -

Método general de preparación de los referidos alquil-
mercaptofenilisocianatos.

5.

A 0°C se prepara una solución de 300 g de fosgeno en 1 litro de clorobenceno. Se agrega a 0°C 1 mol de la alquilmercaptoanilina, siempre que no lleve en el resto alquilo ningún grupo hidroxilo o carboxilo y que presente una amina primaria. Al cabo de 2 a 3 horas se comienza lentamente con el calenta-

10.



miento de la mezcla de reacción. Paulatinamente se aumenta la temperatura a 80-90°C, introduciéndose a partir de los 50°C una corriente débil de fosgeno en la solución. Si bien cesa el desarrollo de HCl, se interrumpe la corriente de fosgeno y se hace pasar nitrógeno.

5.

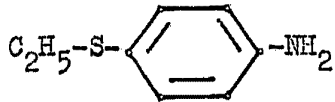
El isocianato obtenido puede hacerse reaccionar, sin aislamiento, en clorobenceno como disolvente, con los ácidos carboxílicos para formar las anilidas. Para el aislamiento de los isocianatos, se elimina el clorobenceno en el vacío producido por un chorro de agua y se destila el residuo en alto vacío.

10.

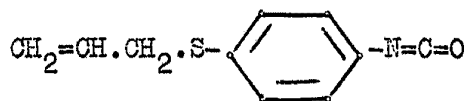
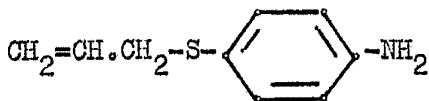
Para ésto algunos ejemplos:

Anilina de partida

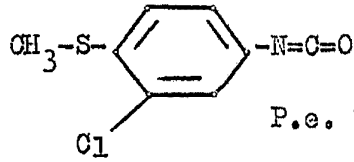
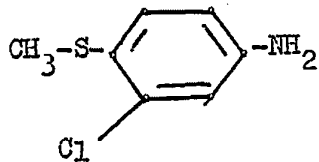
isocianato



P.e. 91-92° 0.07 mm.



P.e. 97-98° 0,06 mm



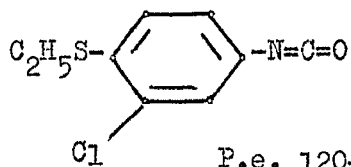
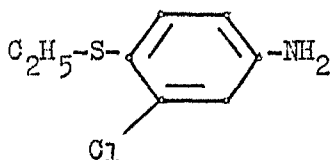
P.e. 115-120° 0.1 mm

se solidifica en forma cristalina

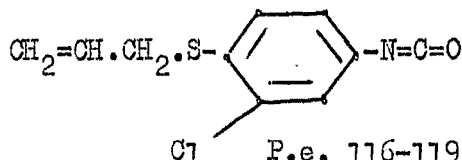
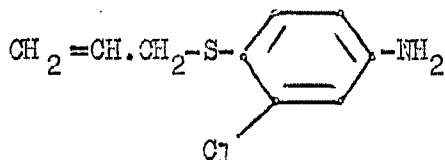


Anilina de partida

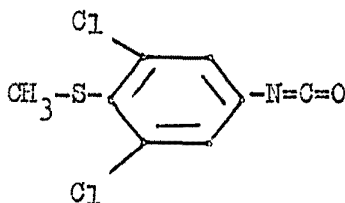
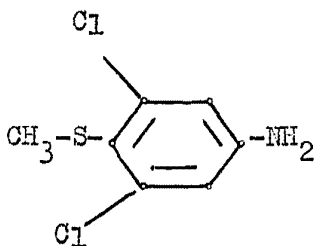
isocianato



P.e. 120-125° 0.1 mm.



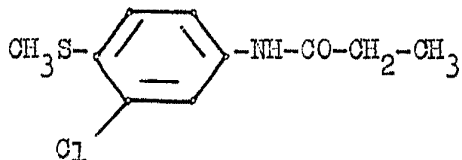
P.e. 116-119°
0.07 mm.



P.e. 120-125° 0.6 mm.

Los rendimientos están entre un 80% y un 90%.

EjemPlo 1 -



5. 17,3 g (0,1 moles) de 3-cloro-4-metilmercapto-anilina se disuelven a la temperatura ambiente en 75 ml de benceno. A esta solución se agregan 10,1 g (0,1 moles) de trietilamina y entonces se agregan lentamente gota a gota bajo agitación 9,3 g (0,1 moles) de cloruro de

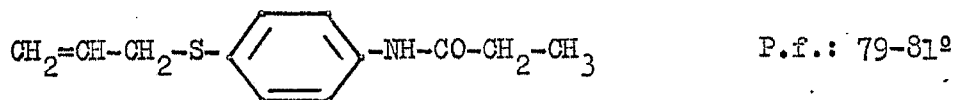
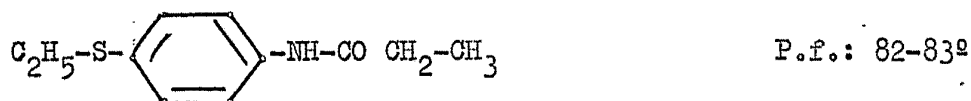
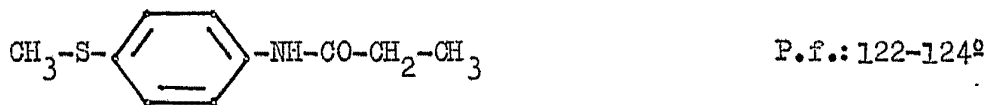
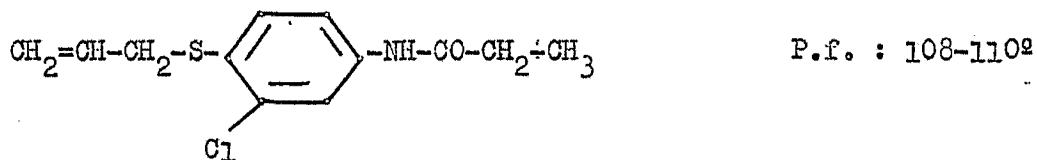
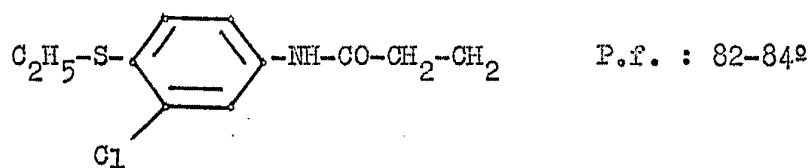


propionilo. La temperatura se eleva 20-30°C. Una vez terminada la adición se agita la mezcla de reacción durante 4 horas con reflujo, se deja enfriar, se precipita la anilida con nafta ligera y se lava los cristales cuidadosamente con agua.

5.

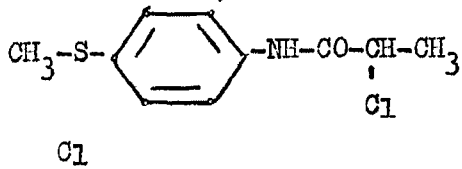
P.f. = 122-124° Rendimiento: un 90-95%.

En forma análoga se obtienen:

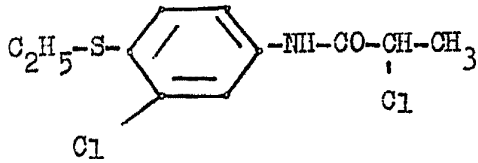




9 SEP 1957

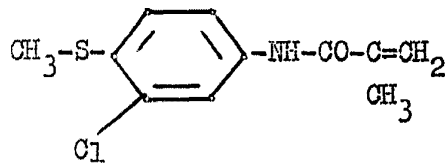


P.f.: 123-125°



P.f. : 79-80°

EJEMPLO 2



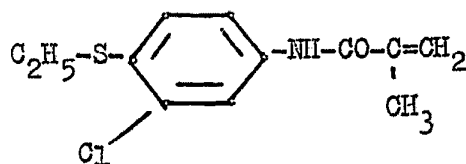
5. 34,6 g (0,2 moles) de 3-cloro-4-metilmercaptoanilina se disuelven a la temperatura ambiente en 150 ml de benceno. A esta solución se agregan 20,2 g (0,2 moles) de trietilamina y entonces se agregan lentamente gota a gota bajo agitación 20,8 g (0,2 moles) de cloruro de metacrililo. La temperatura sube rápidamente. Una vez terminada la adición se agita la mezcla de reacción durante 4 horas con reflujo, se deja enfriar, se precipita la anilida con nafta ligera y se lavan los cristales cuidadosamente con agua.

10.

P.f. = 118 - 120°C. Rendimiento: 85-90%.

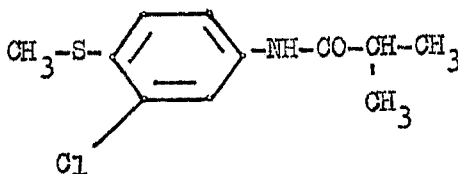


En forma análoga se obtiene:



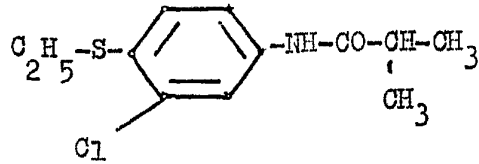
P.f. : 81-83°

EJEMPLO 3.

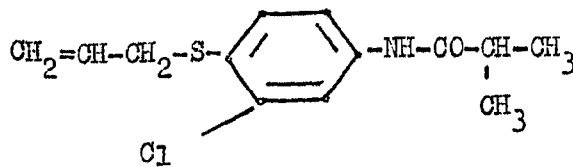


- 17,3 g (0,1 moles) de 3-cloro-4-metil-mercaptoanilina se disuelven a la temperatura ambiente en 75 ml de benceno. A esta solución se agregan gota a gota 15,8 g (0,1 moles) de anhídrido isobutírico. La temperatura sube rápidamente. Una vez terminada la adición se agita la mezcla de reacción durante una hora con reflujo, se deja enfriar, se precipita la amilida con nafta ligera y se lavan los cristales cuidadosamente con agua.
- P.f. = 126 - 128°. Rendimiento: 75 - 80%.
- En forma análoga se obtienen:

9 SEP 1967

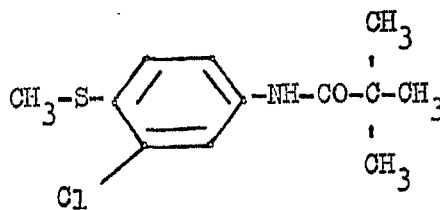


P.f. : 86-88°



P.f. 80-81°

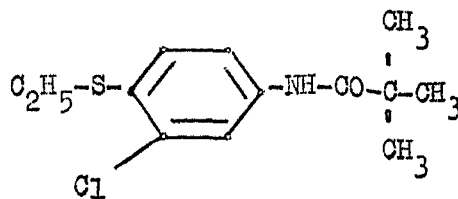
EJEMPLO 4.



5. 17,3 g (0,1 moles) de 3-cloro-4-metilmercaptoanilina se disuelven conjuntamente con 13 g (0,1 moles) de trimetilacetato de etilo en 100 ml de tetrahidrofurano y se mantienen en el tubo cerrado de bomba durante 5 horas a 150°C. Después del enfriamiento y de la apertura del tubo, se precipita la anilida con agua.

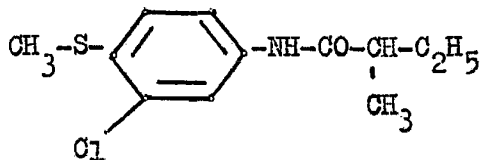
P.f. = 161-164°. Rendimiento: 75%.

En forma análoga se obtiene:



P.f. : 106-108°

EJEMPLO 5.

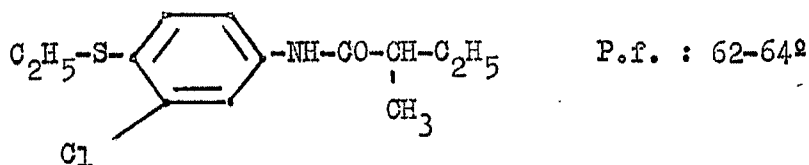


5. 39,8 g (0,2 moles) de isocianato de 3-cloro-4-metilmercaptofenilo y 20,4 g (0,2 moles) de ácido metiletilacético se disuelven a la temperatura ambiente en 150 ml de clorobenceno seco, La solución se calienta rápidamente a 135°C. Se mantiene la mezcla de reacción durante 3 horas a esta temperatura. Después del enfriamiento se precipita la amida formada con nafta ligera y se lavan bien los cristales con una solución de carbonato sódico.

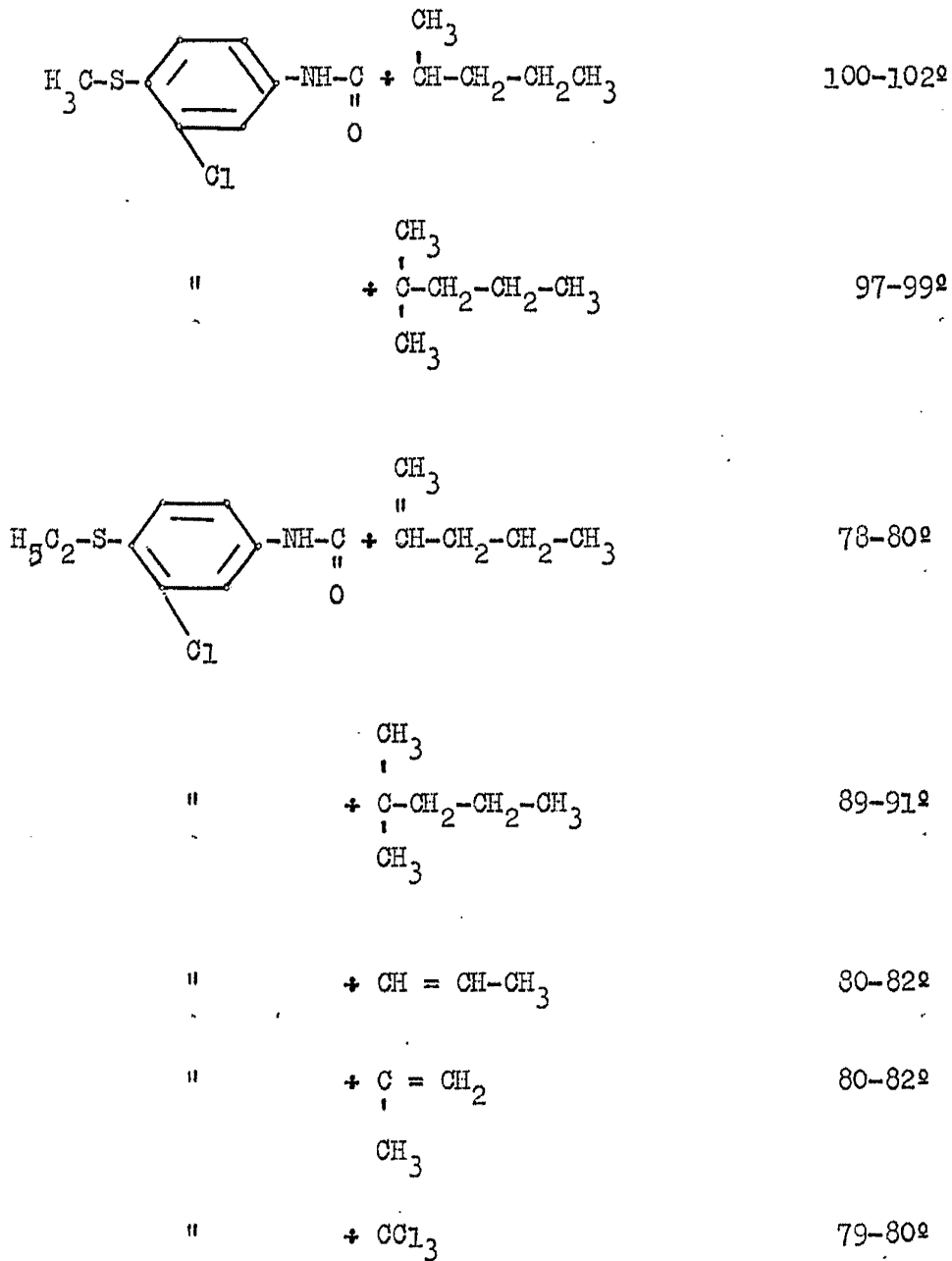
10.

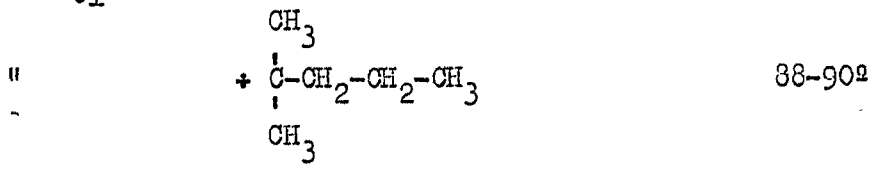
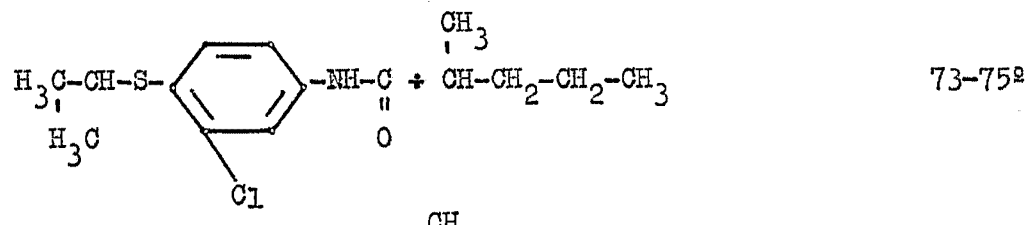
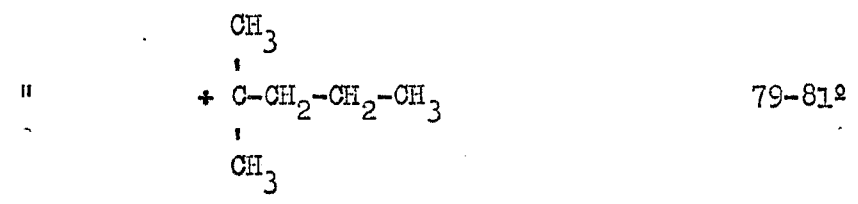
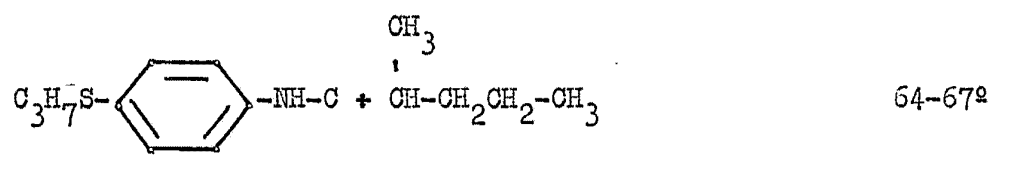
P.f. = 113-114°C. Rendimiento: 70-75%.

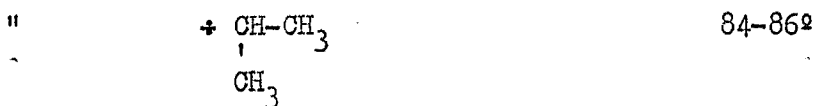
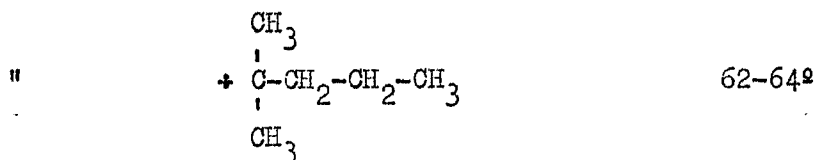
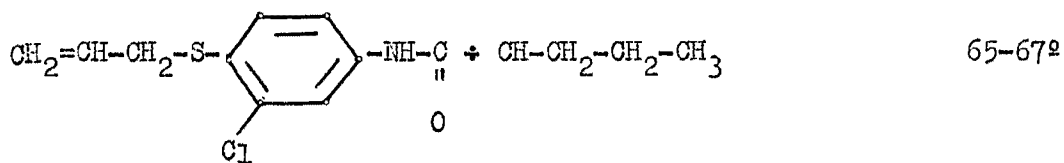
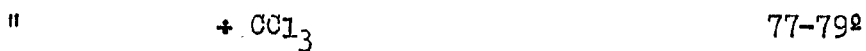
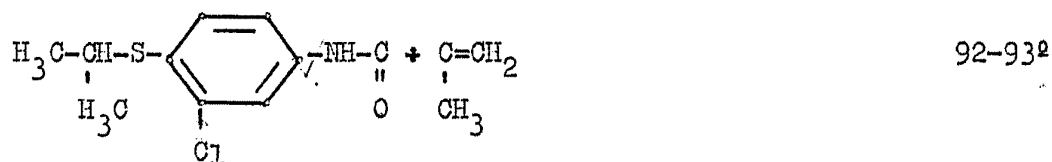
En forma análoga se obtienen:

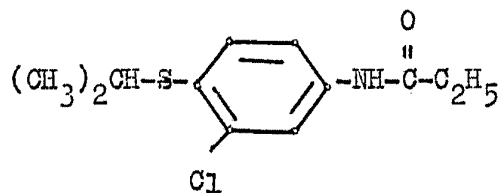


15. Los compuestos citados a continuación fueron preparados en la misma forma que en los Ejemplos 1 a 5:

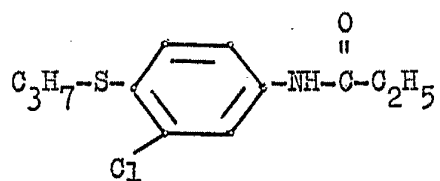




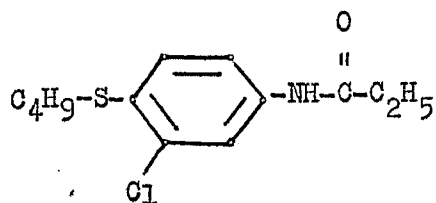




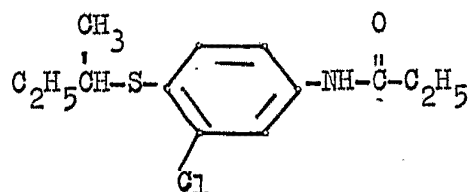
54-55^a



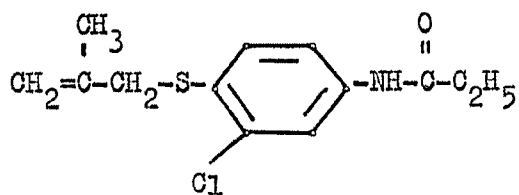
94-95^a



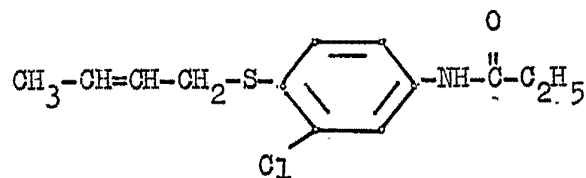
76-77^a



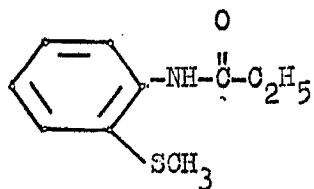
aceite



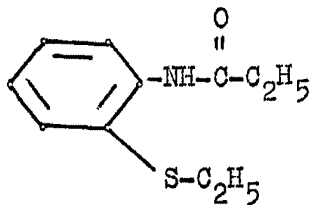
101-102^a



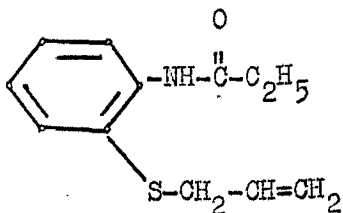
102-103^a



53-54^o



P.e. O,09: 109-112^o



P.e. O,07: 141-143^o

N O T A

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 el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 50 168 IVb/12 qu

5.

10.

de 9 de septiembre de 1966 acogiéndose, por lo tan-

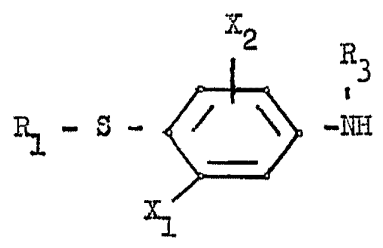


to, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:

5. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MEDIO HERBICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª - Procedimiento para la obtención de un medio herbicida, a base de alquilmercaptoanilidas, caracterizado porque las alquilmercaptoanilidas de fórmula general:

10.



15.

en la que R₁ representa un resto de hidrocarburo alifático eventualmente substituído por halógeno, hidroxí, alcoxi, carboxi, fenoxi y/o hidroxifenoxi con hasta 8 átomos de carbono, R₃ representa hidrógeno o alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, X₁ representa halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono y/o haloalquilo, y X₂ representa hidrógeno, halógeno, metilo y/o etilo, se mezclan con materiales de carga

20.

y, en caso dado, con materiales tensioactivos en una cantidad de 0,1 a 95 partes en peso de material activo por 99,9 a 5 partes en peso de materiales auxiliares.



- 5. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como materiales auxiliares se emplean disolventes líquidos, materiales de carga sólidos, agentes de emulsión y agentes de dispersión, como disolventes aromáticos, aromáticos clorados, parafinas, alcoholes, aminas o derivados amínicos, como materiales de carga sólidos, molturaciones de minerales naturales o sintéticos y como materiales tensioactivos, emulsionadores no ionógenos o aniónicos o lignina, deslixiaciones sulfíticas o metil celulosa.

3ª - Procedimiento para la obtención de un medio herbicida, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

- 15. Esta Memoria consta de cuarenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

9 SEP 1967
 FARBFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY
 M. B. Filmedel F. Hernández RUIZ

