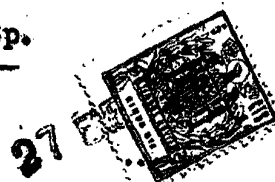


PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 10 506-Sp.

349,833

~~350,833~~



Memoria Descriptiva

sobre:

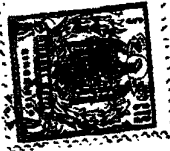
" Procedimiento para la obtención de un
medio herbicida a base de carboxianilidas".

.....

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

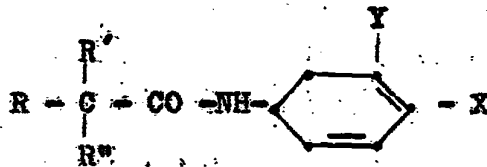
.....

La presente invención se refiere a la aplica-
ción de carboxianilidas en parte conocidas como sustan-
cias activas herbicidas. De las carboxianilidas conoci-
das aún no se conocen propiedades pesticidas. La mayor
5. parte de las carboxianilidas es nueva.



Ya es conocido que las carboxianilidas sustituidas en el radical fenilo por cloro y/o metilo, pueden ser aplicadas como sustancias activas herbicidas (compárese por ejemplo Patentes alemanas publicadas Nos. 1039779, 1.160.236, 1.116.469 y 1.196.424, y Patente austriaca No. 210.885). De esas carboxianilidas, sin embargo, en la práctica adquirió importancia solamente la 3,4-dicloro-propionanilida.

Se ha encontrado que las carboxianilidas en parte conocidas de fórmula



(I)

en la cual representan:

X e Y representan cloro o bromo, pero por lo menos uno de estos símbolos significa bromo;

R hidrógeno, cloro o un resto de hidrocarburo alifático eventualmente sustituido por cloro con 1 a 4 átomos de carbono;

R' y R'' hidrógeno, cloro o metilo;

R conjuntamente con R' y el átomo de carbono central representan un resto de hidrocarburo cicloalifático con 3 a 6 átomos de carbono; y

R conjuntamente con R' representa un radical alquilo no con 1 a 4 átomos de carbono,

tienen fuertes propiedades herbicidas.

Ha de considerarse manifiestamente sorprenden-



5. te el hecho de que las sustancias activas según el invento tienen una eficacia herbicida considerablemente mayor, particularmente una acción herbicida selectiva mayor que las sustancias activas químicamente más parientes de igual campo de acción. Las sustancias activas según el invento, por consiguiente, constituyen un valioso enriquecimiento de la técnica.

10. Las sustancias activas según el invento están terminantemente caracterizadas por la fórmula (I) arriba indicada.

15. En esta fórmula, R representa preferiblemente hidrógeno, cloro y alquilo y alquenilo, pero también alquinilo, en cada caso con hasta 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar sustituidos por 1 a 3 átomos de cloro; R' y R'' representan hidrógeno, cloro y metilo que R conjuntamente con R' y el átomo de carbono central representa preferiblemente restos cicloalquilo con 3, 5 o 6 átomos de carbono y R conjuntamente con R' representa radicales alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

20. Particularmente bien eficaz son la 3-cloro-4-bromo-propionanilida y la 3-bromo-4-cloro-propionanilida.

25. De las sustancias activas según el invento, hasta ahora son conocidos tan solo aquellos compuestos de la fórmula general (I), en los cuales R, R', R'' representan hidrógeno. Los demás compuestos son nuevos.

Los nuevos compuestos pueden ser preparados en forma sencilla según los procedimientos usuales. Particularmente ventajosos son los tres procedimientos citados a continuación:

30. (a) Las cloro-bromo-anilinas se hacen reaccionar con el an



5. hidrido carboxílico, eventualmente en presencia de diluyentes, tales como benceno, tolueno y xileno, o en presencia de un exceso de anhídrido carboxílico, a temperaturas entre 10 y 150°C. La elaboración procede de la manera usual por destilación de las sustancias volátiles.

10. (b) Las cloro-bromo-anilinas se hacen reaccionar con un cloruro carboxílico a temperaturas entre 10 y 100°C en presencia de un agente aceptor de ácidos, tal como trietilamina, y en presencia de diluyentes, tales como benceno, tolueno y xileno. Los productos de reacción son aislados de tal manera que se los separan por filtración con el clorhidrato de trietilamina y que se separa la sal por lavado con agua.

15. (c) Los cloro-bromo anilinas se hacen reaccionar con un ácido carboxílico, eliminándose el agua disociada continuamente durante la reacción. Esto puede hacerse también por destilación azeotrópica con un disolvente aromático inerte, tal como benceno, tolueno, y xileno.

20. Las sustancias activas según el invento pueden ser aplicadas como herbicidas, particularmente como herbicida selectivo para combatir malezas. Bajo malezas, en el sentido más amplio de la palabra, han de entenderse, todas las plantas que crecen en lugares en que no son deseadas. La cuestión de actuar las sustancias activas como herbicidas totales o selectivos, depende esencialmente de la cantidad aplicada.

25. Las sustancias activas según el invento pueden ser aplicadas para combatir, por ejemplo: dicótilos, tales como mostaza (Sinapis), berro (Lepidium), amor de hortelano (Gallium), álsine (Stellaria), camomila (Mat

30.



caria), galinsoga (Galinsoga), pata de ganso (Chenopodium), ortiga (Urtica), zuzón (Senecio), algodón (Gossypium), remolachas (Beta), zanahorias (Daucus), chauchas (Phaseolus), papas (Solanum), café (Coffea); monocótilos, tales como fleo (Phleum), poa (Poa), festuca (Festuca), eleusina (Eleusine), setaria (Setaria), cizafia (Lolium), bromo (Bromus), mijo de gallinas (Echinochloa), maíz (Zea), arroz (Oryza), avena (Avena), cebada (Hordeum), trigo (Triticum), mijo (Panicum), azúcar (Saccharum).

10. Las sustancias activas según el invento se prestan particularmente bien para combatir malezas en arroz, zanahorias, papas y lino. Tienen una acción pronunciada sobre Sinapis, Galinsoga, Stellaria y Urtica.

15. Las sustancias activas según el invento pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones pueden ser preparadas en forma conocida, por ejemplo mezclándose las sustancias activas con diluyentes, es decir, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de emplearse el agua como diluyente, pueden utilizarse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos esencialmente entran en consideración: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y

20.

25.

30.



5. dimetilsulfóxido, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales, tales como cao- lines, arcillas, talco y creta, y polvos minerales sin-
téticos, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos; como emulsivos: emulsivos no ionógenos y anió-
nicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos gra-
10. sos, ésteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo ligni-
na, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

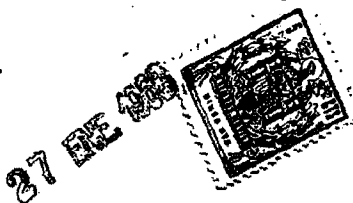
Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

15. Por lo general, las formulaciones contienen entre un 0,1 % y un 95% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 % y un 90% en peso.

20. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, como sus formulaciones o sus formas de aplicación preparadas de las formulaciones, tales como solu-
ciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y gra-
nulos listos para el uso. La aplicación procede en la
forma usual por ejemplo por pulverización, rociada, es-
polvoreo o distribución.

25. La aplicación puede ser efectuada antes o también después de la brotación de las plantas. Preferible-
mente se aplican las sustancias según el procedimiento de post-germinación, cuando las malezas se encuentran en un estado de desarrollo temprano.

30. Las cantidades de aplicación, así como las con-
centraciones de las sustancias activas pueden variar den

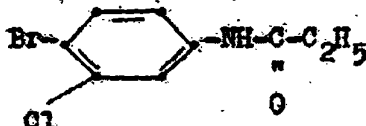


tro de límites amplios. Dependen también del hecho de aplicarse las sustancias activas como herbicidas totales o como herbicidas selectivos.

5. En la aplicación como herbicidas selectivos, por lo general, entran en consideración concentraciones de la sustancia activa de 0,01- 0,5 %. preferiblemente de 0,02 - 0,2 %.

EJEMPLO 1

10.



15.

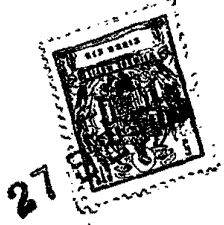
206,5 g de 3-cloro-4-bromo-anilina se disuelven a 25°C en 300 ml de tolueno y entonces, comenzándose a una temperatura de 50°C, se agregan gota a gota 143 g de anhídrido propiónico (110 %) dentro de 30 minutos. La temperatura interior sube espontáneamente hasta 81°C. Se agita todavía durante 15 minutos, luego se calienta durante una hora a 100°C y entonces se filtra a 10°C. Se lava el residuo con éter de petróleo.

20.

Rendimiento: 214,5 g de cristales de color crema de P.f. = 96-98°C. Una prueba recristalizada en nafta de lavar da cristales incolor. P.f. = 95-96,5°C.

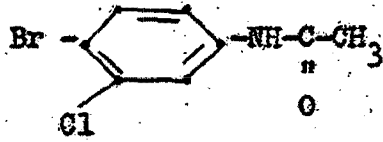
25.

En forma análoga pueden prepararse:



Fórmula

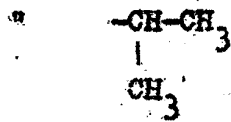
P.f. (°C)



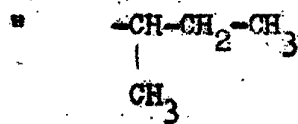
126-127



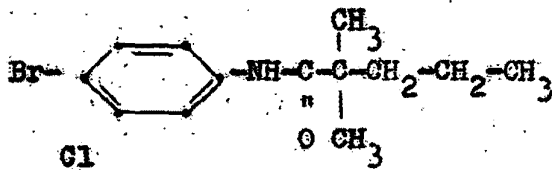
96, 98



137-139



99-100



106-108



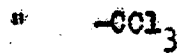
119-122



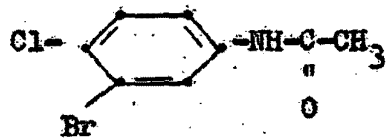
101-103



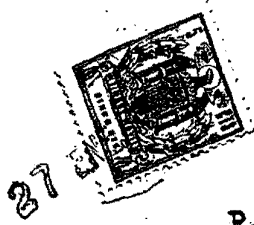
99-101



114-116

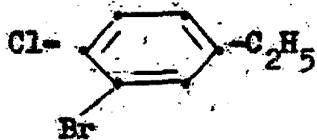


125-126

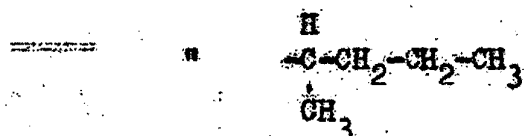


Fórmula

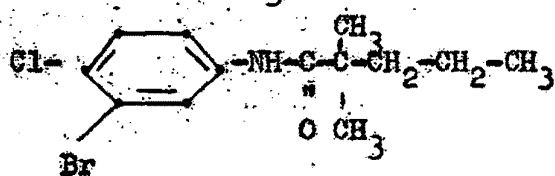
P.f. (°C)



94-95



101-103



106-108



132-134



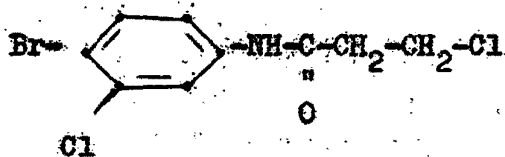
117-119



80-82



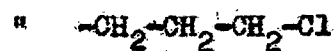
123-125



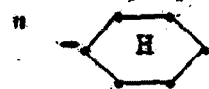
97-99



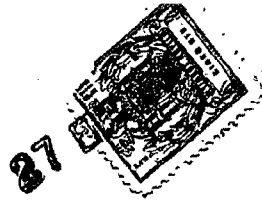
97-98



90-92

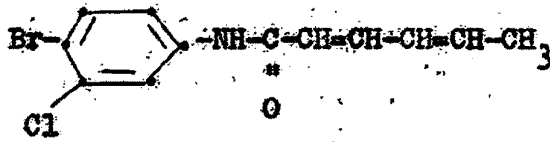


139-141



Fórmula

P.f. (°C)



masa quebradiza

.....

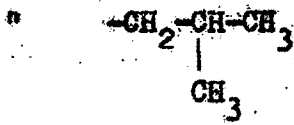
.....

.....

72-74

.....

.....



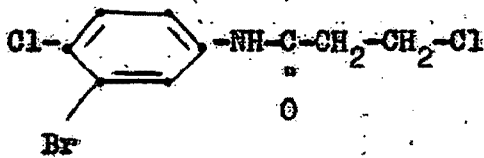
105-107

.....

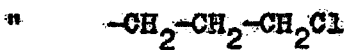
.....

99-101

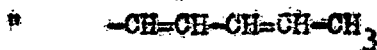
.....



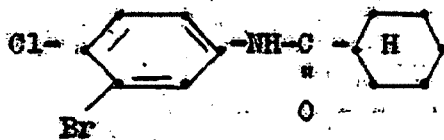
112-114



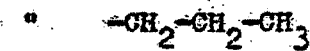
97-99



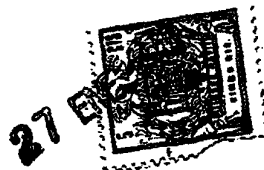
masa quebradiza



129-131



77-79



EJEMPLO DE APLICACION

Ensayo de post-germinación.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

5. Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y subsiguientemente se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
- 10.

Esta preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de ensayo de una altura de aproximadamente 5 a 15 cm hasta su estado mojado de rocío. Al cabo de 3 semanas se determina el grado de daño sufrido por las plantas y se lo clasifica con las notas 0 a 5 que tienen los siguientes significados:

15.

- 0 ningún efecto
- 1 leves manchas de quemadura individuales
20. 2 marcados daños de las hojas
- 3 hojas individuales y partes de tallo parcialmente muertas
- 4 plantas parcialmente destruída
- 5 planta totalmente muerta.



T A B L A

Ensayo de post-germinación

substancia ativa	concentra- ción de sus tancia acti va %	arroz	zanahoria	Sinapis	Galina soga	Ste lla ria	Ur ti ca
---------------------	--	-------	-----------	---------	----------------	-------------------	----------------

<chem>O=C(Nc1ccc(Cl)cc1)Cl</chem> (pocido)	0,1	1	3	5	5	5	5
	0,05	0	2	5	4-5	5	3

<chem>O=C(Nc1ccc(Br)cc1)Cl</chem>	0,1	1	0	5	5	5	5
	0,05	0	0	5	5	5	5

<chem>O=C(Nc1ccc(Cl)cc1)Br</chem>	0,1	1	1	5	5	5	5
	0,05	0	0	5	5	5	5



T A B L A (continuación)

Ensayo de post-germinación

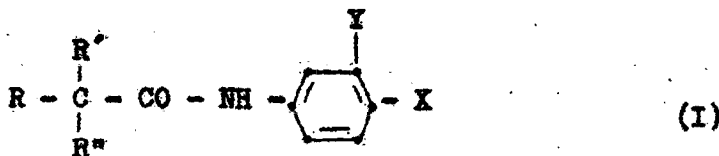
encia	concentración de sustancia activa %	arroz	zana-horia	algo-dón	Echi-no-chloa	Sina-pis	Galín-soga	Ur-ti-ca	Cheno-podium
	0,1	1	3	2-3	5	5	5	5	5
	0,5	0	2	2	5	5	4-5	3	5
ido) 	0,1	0	0	0	5	5	5	5	5
	0,05	0	0	0	4-5	5	5	3	5
3 	0,1	1-2	0	0	5	5	5	5	5
	0,05	0	0	0	5	5	5	4	5
3 	0,1	1	0	1	5	5	5	5	5
	0,05	0	0	0	5	5	5	5	5



N O T A

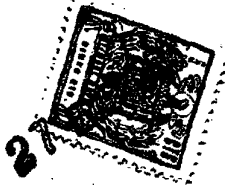
5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº F 51 371 IVa/45 l de 28 de Enero de 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MEDIO HERBICIDA A BASE DE CARBOXIANILIDAS", caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Procedimiento para la obtención de un medio herbicida a base de carboxianilidas, caracterizado porque las carboxianilidas de fórmula general,



25. en la que X e Y, representan cloro o bromo, pero por lo menos uno de estos símbolos significa bromo; R es hidrógeno, cloro o un resto de hidrocarburo alifático eventualmente sustituido por cloro con 1 a 4 átomos de carbono; R' y R'' son hidrógeno, cloro o metilo; R conjuntamente con R' y el átomo de carbono central representa un resto de hidrocarburo cicloalifático con 3 a 6 átomos de carbono.

30.



5. no, y R conjuntamente con R' representa un radical alquileo con 1 a 4 átomos de carbono, se mezclan con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo o con materiales de carga sólidos e inertes, en caso dado que contienen un material tensioactivo, empleándose de 0,1 a 95 partes en peso de material activo por 99,9 a 5 partes en peso de materiales auxiliares.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes se emplean disolventes aromáticos, aromáticos clorados, parafinas, alcoholes, aminas e derivados aminicos, como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales o sintéticos y como materiales tensioactivos, emulsionadores no ionógenos o aniónicos o lignina, desliviaciones sulfíticas o metilcelulosa.

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

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

Madrid, 27 de Mayo de 1933

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmados F. Hernández Bello