

P.- 39.454

U.S. Ser. N° 674.008-S

358803

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN, A.G.

entidad / de nacionalidad alemana

con domicilio en Volkartstrasse 83, München, República Federal Alemana

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO DE CIANAMIDAS DE ARILONIACETILO HALOGENADO" (Clase Internacional C07c A01n).

22.10.68

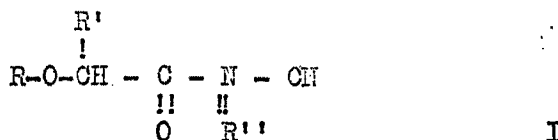
- 1 -

**POOR
QUALITY**



Esta invención se refiere a la preparación de acil cianamidas seleccionadas que tienen la fórmula general siguiente:

5



10

en la que R representa una mitad de arilo halogenado; R' representa hidrógeno o un grupo alcoholilo; y R'' representa hidrógeno, alcoholilo, arilo, aralcoholilo o un metal seleccionado.

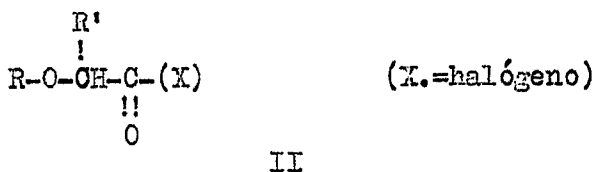
15

La preparación del acil cianamidas sustituidas que tienen una mitad de ariloxiacetilo halogenado unida al grupo de cianamida no ha sido realizada hasta ahora. Según esta invención, se proporciona ahora una serie de cianamidas sustituidas de este tipo, y los miembros del grupo I se caracterizan por una actividad herbicida muy notable. Son herbicidas particularmente atractivos, ya que destruyen selectivamente las malezas o malas hierbas en las zonas de cultivo, sin afectar sustancialmente a los cultivos.

20

La técnica preferida para obtener los compuestos I en los que R y R' son como se ha indicado anteriormente y en los que R'' es hidrógeno, implica hacer reaccionar cianamida o sus sales con halogenuros de acilo sustituidos de la fórmula:

25



30

en presencia de una base para facilitar la reacción. Aun-



5 que puede emplearse cualquier halogenuro (por ejemplo fluo-
ruro, bromuro, yoduro, cloruro) en la preparación de los
productos de esta invención, los cloruros de acilo susti-
tuídos de la fórmula II (en la que X es Cl) son los reac-
cionantes preferidos, dada su fácil disponibilidad y bajo
precio.

10 El grupo R en el reaccionante de partida II re-
presenta cualquier grupo arilo halogenado. Tal como se em-
plea en la presente Memoria descriptiva y en las reivindi-
caciones, la expresión /arilo/ representa un grupo que no
contiene ninguna insaturación diferente a la de tipo bence-
noide. Una realización preferida de esta invención compren-
de la preparación de los compuestos I (empleando los reac-
cionantes II) en los que la porción de arilo de dicho R
15 tiene de 6 a 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo,
fenilo, toluilo, xililo, naftilo y similares. Además, es-
tas mitades de arilo han de contener al menos un sustitu-
yente de halógeno sustituido en el anillo, tal como cloro,
bromo, flúor y yodo.

20 Son también útiles como reaccionantes de partida
en la preparación de los productos de esta invención los
reaccionantes II en los que R' representa o bien hidrógeno
o alcohol inferior (1-4 átomos de carbono). La práctica
preferida comprende, no obstante, emplear los halogenuros
de acilo sustituidos II en los que R' representa hidrógeno.
25

30 Son ejemplos ilustrativos de los reaccionantes
comprendidos por la fórmula general II, que pueden ser uti-
lizados en la preparación de los productos de esta inven-
ción, por ejemplo: cloruro de o-clorofenoxiacetilo, cloru-
ro de o-fluorofenoxiacetilo, cloruro de o-bromofenoxiaceti-



lo, cloruro de o-yodofenoxiacetilo, cloruro de m-clorofenoxiacetilo, cloruro de m-fluorofenoxiacetilo, cloruro de m-bromofenoxiacetilo, cloruro de m-yodofenoxiacetilo, cloruro de p-clorofenoxiacetilo, cloruro de p-fluorofenoxiacetilo, cloruro de p-bromofenoxiacetilo, cloruro de p-yodofenoxiacetilo, cloruro de 2,4-diclorofenoxiacetilo, cloruro de 2,4-dibromofenoxiacetilo, cloruro de 2,4-diiodofenoxiacetilo, cloruro de 2,4-difluorofenoxiacetilo, cloruro de 2-cloro-3-bromofenoxiacetilo, cloruro de 2-bromo-4-clorofenoxiacetilo, cloruro de 2,4-diclorofenoxiacetilo, cloruro de 2,5-difluorofenoxiacetilo, cloruro de 2-bromo-5-clorofenoxiacetilo, cloruro de 2,6-diclorofenoxiacetilo, cloruro de 2,6-dibromofenoxiacetilo, cloruro de 2,6-diiodofenoxiacetilo, cloruro de 2,6-difluorofenoxiacetilo, cloruro de 3,4-diclorofenoxiacetilo, cloruro de 3,4-dibromofenoxiacetilo, cloruro de 3,4-diiodofenoxiacetilo, cloruro de 3,5-diclorofenoxiacetilo, cloruro de 3,5-dibromofenoxiacetilo, cloruro de 3,5-diiodofenoxiacetilo y cloruro de 3-bromo-5-clorofenoxiacetilo.

De modo similar, entre los reaccionantes útiles que pueden ser empleados en la práctica de esta invención se encuentran el cloruro de 2,3,5-triclorofenoxiacetilo, cloruro de 2,4,6-triclorofenoxiacetilo, cloruro de 4,6-dicloro-3-bromofenoxiacetilo, cloruro de 2,6-dicloro-4-bromofenoxiacetilo, cloruro de 6-cloro-2,4-dibromofenoxiacetilo, cloruro de 2,4,6-tribromofenoxiacetilo, cloruro de 2,3,5-tribromofenoxiacetilo, cloruro de 2,3,5-triiodofenoxiacetilo, cloruro de 2,4,6-triiodofenoxiacetilo, cloruro de 4-cloro-2,6-dibromofenoxiacetilo, cloruro de 6-fluoro-2,4-sibromofenoxiacetilo, cloruro de 4-fluoro-2,6-dibromofeno-

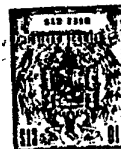


xiacetilo, cloruro de 4-fluoro-2,6-diclorofenoxiacetilo, cloruro de 2,3,4,6-tetraclorofenoxiacetilo, cloruro de 2,3,4,6-tetrabromofenoxiacetilo, cloruro de 2,4,6-tricloro-3-bromofenoxiacetilo, cloruro de 2,3,5-tricloro-4-yodofenoxiacetilo, cloruro de 3-fluoro-2,4,6-tribromofenoxiacetilo, cloruro de 3-fluoro-2,4,6-triclorofenoxiacetilo, cloruro de pentaclorofenoxiacetilo, cloruro de pentabromofenoxiacetilo, cloruro de 2,4,5,6-tetracloro-3-bromofenoxiacetilo, cloruro de 2-metil-4-clorofenoxiacetilo, cloruro de 2-metil-4-fluorofenoxiacetilo, cloruro de 2-metil-4-bromofenoxiacetilo, y cloruro de 2-metil-4-yodofenoxiacetilo.

Igualmente, pueden ser utilizados como reaccionantes de partida el cloruro de 4-fluoro-(1-naftiloxi)acetilo, cloruro de 2-cloro-(1-naftiloxi)acetilo, cloruro de 8-cloro-(1-naftiloxi)acetilo, cloruro de 4-bromo-(1-naftiloxi)acetilo, cloruro de 1-cloro-(2-naftiloxi)acetilo, cloruro de 4-cloro-(2-naftiloxi)acetilo, cloruro de 1,3-dicloro-(2-naftiloxi)acetilo, cloruro de 1,4-dicloro-(2-naftiloxi)acetilo, cloruro de 1,4,6-tricloro-(2-naftiloxi)acetilo, cloruro de 1-cloro-6-bromo-(2-naftiloxi)acetilo, cloruro de 2-(p-clorofenoxi)propionilo, cloruro de 2-(2,4-diclorofenoxi)propionilo, cloruro de 2-(o-clorofenoxi)butirilo, cloruro de 2-(p-clorofenoxi)hexanoílo, y cloruro de 2-(2,4-diclorofenoxi)hexanoílo.

Las realizaciones preferidas de esta invención incluyen los compuestos de la fórmula general I en los que dicho grupo R es un grupo arilo clorado que contiene de 1-5 átomos de cloro sustituidos sobre el anillo de arilo.

El procedimiento de acilación para obtener los



compuestos I en los que Rⁿ representa hidrógeno es llevado a cabo convenientemente haciendo reaccionar los antedichos halogenuros de ácidos II con cianamida o sus sales, en un medio orgánico acuoso tal como agua mezclada con varios disolventes orgánicos inertes, incluyendo acetona, dioxano y similares. Un medio típico adecuado de reacción es una disolución de 30 por ciento de acetona en agua. En el procedimiento de acilación se emplea preferentemente un intervalo de temperaturas de reacción de aproximadamente -10°C a aproximadamente 50°C. Pueden emplearse cantidades estequiométricas de cianamida y cloruro de ácido, aunque pueden utilizarse adecuadamente ligeros excesos molares de cianamida, de hasta 20 por ciento con respecto a la cantidad estequiométrica. Como se ha dicho en la discusión anterior, el procedimiento es llevado a cabo preferiblemente en presencia de una base, tal como un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, para conseguir los mejores resultados. Se ha comprobado que se utiliza preferiblemente un exceso molar de esta base, y han de emplearse al menos 2 moles de dicha base/mol de reactante de cianamida para alcanzar un rendimiento óptimo de producto. La base forma una sal, tanto con el halogenuro de hidrógeno liberado como con el producto de cianamida sustituida obtenido, en la que dicho producto permanece en la disolución deseada. Al finalizar el período de reacción, usualmente la mezcla de reacción es filtrada para separar las impurezas insolubles, antes de obtener el producto deseado por acidificación del filtrado. Los productos de ari- loxiacetil cianamida halogenados son aislados después fácilmente por procedimientos convencionales de filtración.

Los compuestos de la fórmula I en los que R y R'



son como se ha indicado anteriormente y R" es hidrógeno
son así obtenidos según el procedimiento anterior. Se si-
guen otros procedimientos para obtener las ariloxiacetil
cianamidas halogenadas que tienen la fórmula I y en las
5 que R" representa un grupo alcohol. Los compuestos I en
los que R" representa hidrógeno son hechos reaccionar fa-
cilmente, por ejemplo con agentes alcoholantes conocidos
por los expertos en esta técnica, tales como los sulfatos
de dialcohol. Las realizaciones preferidas de esta inven-
10 ción se obtienen cuando se emplean de esta forma sulfatos
de dialcohol en los que los sustituyentes de alcohol tie-
nen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como el sulfato de
dimetilo.

Alternativamente, los compuestos comprendidos
15 por la fórmula I en la que R" representa alcohol, arilo
o aralcohol son obtenidos también preparando primero las
alcohol, aril o aralcohol cianamidas adecuadas, produciendo
las sales de metal alcalino de dichas cianamidas, y
acilando dichas sales con los cloruros de ariloxiacetilo
20 halogenado antes citados. Las realizaciones preferidas de
esta invención comprenden los compuestos de fórmula I en
los que R" es fenilo o bencilo.

Los compuestos de la fórmula general I en los
que R" representa hidrógeno son de naturaleza ácida, y son
25 convertidos fácilmente en sales, que también son productos
químicos útiles en aplicaciones agrícolas. Así, las arilo-
xiacetil cianamidas halogenadas I, en las que R" es hidró-
geno, son hechas reaccionar fácilmente con los hidróxidos
de metales alcalinos, para dar herbicidas útiles. Puede
30 utilizarse de esta forma cualquiera de los hidróxidos de



metales alcalinos, incluyendo los hidróxidos de litio, so-
dio, potasio, cesio y rubidio; pero las realizaciones pre-
feridas de esta invención incluyen las sales de potasio.
De modo similar, son también fácilmente obtenibles las sa-
les de metales alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba); y se ha demos-
5 trado que estas sales se caracterizan por poseer propieda-
des herbicidas muy notables. De modo similar, los compues-
tos I en los que R" representa otros metales del Grupo II
del Sistema periódico, tales como cinc, magnesio y cadmio,
10 son obtenidos fácilmente según esta invención.

Con los compuestos I (en los que R" es hidróge-
no) pueden hacerse reaccionar también bases orgánicas, pa-
ra dar sales que tienen buena utilidad como herbicidas.
En estas preparaciones de sales pueden utilizarse, por ejem-
15 plo, aminas terciarias tales como las trialcohilaminas
(por ejemplo trietilamina), así como otras bases orgánicas
empleadas comúnmente, como la piridina y similares. Las
varias etanolaminas pueden emplearse también en la prepa-
ración de sales útiles según la invención explicada en
20 la presente Memoria.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar
más la preparación de los nuevos productos de esta inven-
ción. No obstante, se entiende que estos ejemplos no han
de considerarse como limitativos del objeto de esta inven-
25 ción en modo alguno, y se dan simplemente con fines de
ilustración.

Ejemplo 1

Una disolución de 277'2 g (4'2 moles) de hidróxi-
do de potasio al 85% en 2 litros de agua fué enfriada a
30 25°C, y se añadieron 200 g (2'3 moles) de cianamida acuosa



al 50%. La disolución agitada fué mantenida después a
10-15°C mientras fué añadida una disolución de 410 g
(2'0 moles) de cloruro de o-clorofenoxiacetilo en 400 ml.
de acetona. Después de la adición, la suspensión fácilmen-
te agitada fué agitada media hora más, y después acidulada
5 con 225 g (2'25 moles) de ácido clorhídrico concentrado
diluido con agua de hielo. El sólido casi incoloro fué
filtrado, lavado bien con agua, y secado con aire. Al fil-
trado paso algo de aceite. El producto sólido pesaba 372 g.
10 (rendimiento de 80'3%) y fundía a 93-103°C. La recristali-
zación de 40'0 g. a partir de cloroformo, con tratamiento
con carbón vegetal, dió 24'8 g. de producto blanquecino;
punto de fusión 116-117°C. Los siguientes datos analíticos
revelaron que había sido obtenida o-clorofenoxiacetilcia-
15 namida.

Anál. Calc. para $C_9H_7ClN_2O_2$: C, 51'30; H, 3'32; N, 13'30

Encontrado : C, 51'21; H, 3,20; N, 13'24

Ejemplo 2

109 g. (2'6 moles) de cianamida anhidra fueron
20 disueltos en 2.450 ml. de agua, y a la disolución de cian-
namida se añadieron 262 ml. de disolución de hidróxido de
sodio al 30%. La disolución resultante fué enfriada a -50°C
a 0°C, y después fueron añadidos gota a gota a esta diso-
lución, con agitación y enfriamiento, 532 g. (2'6 moles)
25 de cloruro de p-clorofenoxiacetilo en 735 ml. de acetona.
Al mismo tiempo, 262 ml. de hidróxido de sodio al 30% fue-
ron añadidos a la disolución de cianamida, y ambas adicio-
nes fueron completadas en una hora aproximadamente. La mez-
cla de reacción resultante fué agitada después durante 30
30 minutos más. La filtración de la mezcla de reacción separó



una pequeña cantidad de impurezas sólidas. El filtrado transparente fué acidulado con ácido clorhídrico concentrado, manteniendo al mismo tiempo la temperatura a 0°C. Se formó un precipitado, fué separado por filtración, lavado con agua, y secado en aire, para dar 516 g. de un polvo blanco fino que fundía a 124-126°C. El análisis elemental confirmó que había sido obtenida la p-clorofenoxiacetilcianamida deseada.

Ejemplo 3

Una disolución agitada de 138'6 g. (2'1 moles) de hidróxido de potasio al 85% en 1 litro de agua fué enfriada a 25°C, y se añadieron 46'2 g. (1'1 moles) de cianamida anhidra. La disolución fué enfriada a 10°C y mantenida a 10-15°C mientras se añadían 239'5 g. (1'0 moles) de cloruro de 2,4-diclorofenoxiacetilo crudo en 200 ml. de acetona. En poco tiempo, la cantidad de sal de potasio se había hecho demasiado grande para permitir una buena agitación, y fué añadida más agua. Al final de la adición de cloruro habían sido añadidos 3 litros más de agua, y la agitación era aún difícil.

La masa espesa fué acidulada con 120 g. (1'2 moles) de ácido clorhídrico concentrado. El sólido filtrado y lavado con agua fué secado al aire. La producción de sólido casi incoloro fué de 226 g. (92'2%); punto de fusión 127-130°C. La recristalización de 50 g. a partir de etanol, con tratamiento con carbón vegetal, dió 22'0 g.; punto de fusión 136-137°C. Los datos analíticos siguientes indicaron que había sido obtenida la 2,4-diclorofenoxiacetilcianamida.

Anál. Calc. para $C_9H_6Cl_2N_2O_2$: C, 44'08; H, 2'44; N, 11'42



Encontrado : G, 44'53; H, 2'69; N, 11'41

Ejemplo 4

5 A una disolución fría de 277'2 g. (4'2 moles) de hidróxido de potasio al 85% en 3 litros de agua, se añadieron 200 g: (2'3 moles) de cianamida acuosa al 50%. La disolución agitada fué mantenida a 15-20°C mientras era añadida una disolución de 548 g. (2'0 moles) de cloruro de 2,4,5-triclorofenoxiacetilo en 300 ml. de acetona. Después de la adición, la suspensión espesa fué agitada 10 15 minutos y acidulada con ácido clorhídrico diluído y frío. El sólido casi incoloro fué filtrado, lavado con agua y secado al aire. El producto pesó 501 g. (89'6%); punto de fusión 170-173°C.

15 Para la purificación, 35 g. del material crudo fueron calentados con 150 ml. de etanol. Había presentes materiales insolubles (trímero) y fueron separados por filtración. El filtrado fué vertido en agua de hielo, dando una goma que solidificó por reposo. El material pesaba 44 g. y fundía a 119-123°C, con reblandecimiento apreciable por debajo de esta temperatura. Una segunda recristalización a partir de cloroformo, con tratamiento con carbón vegetal, dió 14'9 g. de producto; punto de fusión 97-98°C. 20 El análisis elemental confirmó que en este último producto había sido obtenida la 2,4,5-triclorofenoxiacetilcianamida deseada. 25

Ejemplo 5

Una disolución agitada de 277'2 g. (4'2 moles) de hidróxido de potasio al 85% en 2 litros de agua fué enfriada a 25°C y se añadieron 200 g (2'3 moles) de cianamida acuosa al 50%. La disolución agitada fué enfriada más 30



y mantenida a 10-15°C mientras se añadía una disolución de 438 g. (2'0 moles) de cloruro de 2-metil-4-clorofenoxiacetilo en 400 ml. de acetona. La disolución fué agitada después una hora y media más, y acidulada con ácido clorhídrico diluido y frío. El precipitado de color canela resultante fué filtrado, lavado con agua y secado al aire. El peso crudo fué de 439 g. (rendimiento de 97'7%); punto de fusión 128-132°C. Una porción de 60 g. fué recristalizada a partir de cloroformo, con tratamiento con carbón vegetal, dando 37'8 g. de cristales blanquecinos; punto de fusión 142-143°C. Los datos analíticos siguientes revelaron que había sido obtenida la 2-metil-4-clorofenoxiacetilcianamida.

Anál. Calc. para $C_{10}H_9ClN_2O_2$: C, 53'45; H, 4'00; Cl, 15'31;
N, 12'47
Encontrado : C, 53'59; H, 3'86; Cl, 15'69;
N, 12'49

Ejemplo 6

Una disolución de 42'1 g (0,20 moles) de p-clorofenoxi-acetilcianamida en 250 ml. de agua, que contenía 13'2 g. (0,20 moles) de hidróxido de potasio al 35%, fué calentada hasta ebullición, tratada con carbón vegetal, y filtrada. Al filtrado fué añadido sulfato de dimetilo (26'4 g., 0'21 moles), y la mezcla fué agitada y calentada a reflujo. En poco tiempo se separó un aceite denso, La mezcla fué sometida a reflujo durante una hora, vertida en hielo, y el sólido fué recuperado. El rendimiento en crudo fué de 23'0 g. (51'2% de rendimiento; punto de fusión 81-89°C). La purificación a partir de etanol, con tratamiento con carbón vegetal, dió 9'3 g. de cristales blanquecinos;



El rendimiento en crudo fué de 37'1 g. (84'3%); punto de fusión 110-118°C. La recristalización a partir de etanol, con tratamiento con carbón vegetal, dió 6'2 g. de producto; punto de fusión 122-123°C. Los siguientes datos analíticos indicaron que había sido obtenida la 2,4,5-triclorofenoxiacetil-N-metilcianamida deseada.

5

Anál. Calc. para $C_{10}H_7Cl_3N_2O_2$: C, 40'88; H, 2'38; N, 9'54
 Encontrado : C, 40'72; H, 2'56; N, 9'59

Ejemplo 9

10

Una mezcla de 42'1 g. (0'20 moles) de o-clorofenoxiacetilcianamida, 13'2 g. (0'20 moles) de hidróxido de potasio al 85%, y 100 ml. de agua, fué calentada a ebullición, tratada con carbón vegetal, filtrada y enfriada. La recuperación de sal blanquecina fué de 24'0 g. (rendimiento, 48'2%); punto de fusión 242-242°C. Los datos analíticos siguientes revelaron que había sido obtenida la o-clorofenoxiacetilcianamida de potasio.

15

Anál. Calc. para $C_9H_6ClK_2O_2$: C, 43'46; H, 2'41; Cl, 14'28
 Encontrado : C, 43'80; H, 2'44; Cl, 14'07

20

Ejemplo 10

Una mezcla de 42'1 g. (0'20 moles) de p-clorofenoxiacetilcianamida, 13'2 g. (0'20 moles) de hidróxido de potasio al 85%, y 100 ml. de agua, fué calentada a ebullición, tratada con carbón vegetal, y la disolución fué filtrada. Una vez enfriados, los cristales fueron filtrados, y secados con aire. Se recogieron 21'5 g (43'2% de rendimiento) de punto de fusión 260-261°C. Los datos analíticos siguientes revelaron que había sido obtenida p-clorofenoxiacetilcianamida de potasio.

25

30

Anál. Calc. para $C_9H_6ClK_2O_2$: C, 43'46; H, 2'41; N, 11'26



Encontrado : C, 43'53; H, 2'57; E, 11'41

Ejemplo 11

5 Una mezcla de 36'7 g. (0'15 moles) de 2,4-diclorofenoxiacetilcianamida, 9'9 g. (0,15 moles) de hidróxido de potasio al 85% y 100 ml. de agua, fué calentada a ebullición, la disolución fué tratada con carbón vegetal, filtrada y enfriada. El sólido filtrado fué lavado con una pequeña cantidad de agua fría, y secado por aire. El producto blanquecino pesaba 24'8 g. (54'9% de rendimiento) y fundía a 236-237°C. El análisis elemental reveló que había sido obtenido el hidrato de 2,4-diclorofenoxiacetilcianamida de potasio.

Ejemplo 12

15 A una disolución de 9'9 g. (0'15 moles) de hidróxido de potasio al 95% en 75 ml. de agua se añadieron 41'9 g. (0'15 moles) de 2,4,5-triclorofenoxiacetilcianamida. La mezcla fué calentada a ebullición, la disolución fué tratada con carbón vegetal, filtrada y enfriada, La sal incolora resultante pesaba 26'9 g. (rendimiento de 53'4%) y fundía a 261-262°C. El análisis elemental reveló que había sido obtenido el hidrato de 2,4,5-triclorofenoxiacetilcianamida de potasio.

Ejemplo 13

25 Una mezcla de 35'9 g. (0'15 moles) de 2-metil-4-clorofenoxiacetilcianamida, 9'9 g. de hidróxido de potasio al 85%, y 75 ml. de agua, fué calentada a ebullición, tratada con carbón vegetal, filtrada y enfriada. El sólido no pudo separarse, y se añadieron 75 ml. de etanol, con lo que se separó un producto sólido. El sólido blanquecino recuperado pesaba 6'5 g.; punto de fusión 236-237°C. Los da-

30



tos analíticos siguientes revelaron que había sido obtenida la 2-metil-4-clorofenoxiacetilcianamida de potasio.

Anál. Calc. para $C_{10}H_9ClN_2O_2K$: C, 45'71; H, 3'04; Cl, 13'52

Encontrado : C, 45'49; H, 3'05; Cl, 13'54.

5

Ejemplo 14

10

15

Una disolución de 31'5 g (0'15 moles) de o-clorofenoxiacetilcianamida en 200 ml. de agua que contenía 9'9 g. (0'15 moles) de hidróxido de potasio al 85%, fué calentada a ebullición, tratada con carbón vegetal, y filtrada. Una disolución de 17'5 g. (0'08 moles) de dihidrato de acetato de cinz en 100 ml. de agua fué añadida al filtrado, dando una goma de color canela. Después de su solidificación, el sólido fué filtrado, lavado bien con agua y secado por aire. La producción fué de 5'2 g., ó 6'5% de un sólido color canela que fundía a 219-220°C. El análisis elemental indicó que este sólido era esencialmente o-clorofenoxiacetilcianamida de cinz hidratada con 5-6 moles de agua.

20

25

30

Ejemplo 15

Una disolución de 42'1 g. (0'20 moles) de p-clorofenoxiacetilcianamida y 13'2 g. (0'20 moles) de hidróxido de potasio al 85% en 200 ml. de agua, fué calentada, tratada con carbón vegetal y filtrada. Una disolución de 22'0 g. (0'10 moles) de acetato de cinz dihidratado en 100 ml. de agua fué añadida al filtrado. Se formó un precipitado gomoso que enseguida se hizo sólido. El producto fué filtrado, lavado bien con agua y secado por aire. La producción de tetrahidrato blanquecino fué de 45'8 g. (82'3% de rendimiento; punto de fusión 100-101°C. El análisis elemental reveló que había sido obtenido el tetrahidrato de



p-clorofenoxiacetilcianamida de cinz.

Ejemplo 16

5 Una disolución de 36'7 g. (0'15 moles) de 2,4-diclorofenoxiacetilcianamida y 9'9 g. (0'15 moles) de hidróxido de potasio al 85% en 200 ml. de agua, fué calentada, tratada con carbón vegetal y filtrada. Una disolución de 17'5 g. (0'08 moles) de dihidrato de acetato de cinz en 100 ml. de agua fué añadida al filtrado, dando un precipitado gomoso. Una vez que la goma se hizo sólida, el material fué filtrado, lavado con agua y secado con aire. 10 El producto pesaba 29'1 g. (rendimiento de 65'9%) y fundía a 122-123°C. El análisis elemental reveló que había sido obtenido el dihidrato de 2,4-diclorofenoxiacetilcianamida de cinz.

15

Ejemplo 17

Una mezcla de 41'9 g. (0'15 moles) de 2,4,5-triclorofenoxiacetilcianamida, 9'9 g. (0'15 moles) de hidróxido de potasio al 85%, y 200 ml. de agua, fué calentada a ebullición. La disolución fué tratada con carbón vegetal y filtrada. Una disolución de 17'5 g. (0'08 moles) de dihidrato de acetato de cinz en 200 ml. de agua fué añadida al filtrado, dando un precipitado espeso incoloro. El sólido fué filtrado, lavado bien con agua, y secado por aire. El rendimiento de producto fué de 43'1 g. (85'7% de 20 rendimiento); punto de fusión 209-210°C. El análisis elemental indicó que había sido obtenido el hexahidrato de 2,4,5-triclorofenoxiacetilcianamida de cinz.

25

Ejemplo 18

30 Una mezcla de 42'1 g. (0'20 moles) de p-clorofenoxiacetilcianamida, 7'7 g. (0'10 moles) de hidróxido de



285

calcio de 96%, y 100 ml. de agua fué calentada a ebullición. Tuvo lugar una disolución casi completa. La disolución fué tratada con carbón vegetal, filtrada y enfriada. El producto recuperado pesaba 5.1 g. (11.1% de rendimiento); punto de fusión 194-195°C. El análisis elemental reveló que había sido obtenida la p-clorofenoxiacetilcianamida de calcio.

5

Como se ha indicado en la discusión anterior, los ariloxiacetil cianamidas halogenadas I son productos químicos de uso agrícola útiles. Varios de los compuestos I son activos como insecticidas. No obstante, las cianamidas sustituidas de esta invención se caracterizan por tener propiedades notables como herbicidas, y es en éste campo de aplicaciones agrícolas en la que son más útiles.

10

En general, los miembros de la serie I son muy activos en aplicaciones herbicidas. Son útiles, por ejemplo, como herbicidas acuáticos, como se ha mostrado por ensayos extensivos contra algas y lentejas de agua mixtas. Las cianamidas sustituidas de esta invención son herbicidas potentes de amplio espectro contra una amplia variedad de las llamadas malezas gramíneas, además de ejercer este mismo efecto deseable sobre varias malezas de hoja ancha.

15

Suplementando esta actividad herbicida, las cianamidas sustituidas I son selectivamente fitotóxicas, ya que no afectan seriamente el desarrollo de muchos cultivos de venta al contado. Además, la actividad herbicida de estos compuestos ha sido demostrada cuando son empleados tanto en tratamiento de pre-emergencia (antes del brote) como de post-emergencia (después del brote).

25

La notable actividad herbicida de estos compues-

30



5 tos es sorprendente e inesperada, ya que se ha comprobado, por ejemplo, que las cianamidas algo análogas que tienen un grupo arilo halogenado sustituido en lugar del grupo ariloxiacetilo halogenado están casi desprovistas de actividad herbicida. Así, por ejemplo, se ha comprobado que la p-clorofenoxiacetilcianamida es un herbicida particularmente notable, mientras que la p-clorobenzoil cianamida es prácticamente inactiva como herbicida.

10 La eficacia de los compuestos I como herbicidas ha sido demostrada claramente. Por ejemplo, una evaluación primaria de selección reveló que las ariloxiacetil cianamidas halogenadas, a una dosis de 112 g./área, eran efectivas para inhibir casi completamente el desarrollo de una mezcla de malezas que comprendía reigrás, grama, cenizo y mostaza, que representaban especies corrientes de plantas no desecadas, tanto de tipo de gramíneas como de hoja ancha. Estos resultados superiores fueron obtenidos cuando las cianamidas fueron utilizadas tanto en tratamiento de pre-emergencia como de post-emergencia.

20 Ensayos más profundos han confirmado las excelentes propiedades herbicidas mostradas por los miembros de la serie I, y además estos ensayos adicionales han revelado la naturaleza selectiva de la fitotoxicidad poseida por estos compuestos. Por ejemplo, en plataformas de invernadero se plantaron semillas de diferentes plantas, incluyendo especies de malezas y de cultivos, para la determinación de los efectos fitotóxicos de los compuestos I, y en esta evaluación se empleó el siguiente procedimiento. Primero, la tierra de las plataformas fué sembrada con semillas de cultivos útiles, y estas semillas fueron cubier-



5

tas con una capa de tierra. Después fueron plantadas semillas de malezas en partes marcadas de la tierra, y estas semillas fueron cubiertas con otra capa de tierra. Las plataformas fueron rociadas después con disoluciones en acetona-agua de miembros seleccionados de la serie I, antes de colocar las plataformas en cámaras de desarrollo mantenidas en condiciones constantes de temperatura, humedad e iluminación para favorecer el desarrollo óptimo de las plantas. Después de un período de 2 semanas y media, las plataformas fueron examinadas para determinar los efectos de las ariloxiacetil cianamidas halogenadas sobre las distintas especies de malezas y de plantas de cultivo que habían sido plantadas.

10

En la tabla siguiente, en la que están tabulados los resultados de este ensayo, las especies de plantas y de malezas están representadas por las letras siguientes:

15

- | | |
|------------------------|------------------------|
| A- grama | E- gramínea de granero |
| B- cenizo | F-almorejo |
| C- Mostaza | G- maíz |
| D- gramínea de Johnson | H algodón |
| | I- avena de Clinton |

20

El valor relativo de cada compuesto, con respecto a su efecto herbicida sobre las varias plantas está indicado por un número, con el significado siguiente:

25

- | | |
|------|------------------------|
| 0 | ninguna fototoxicidad |
| 1-4 | fitotoxicidad ligera |
| 5-7 | fitotoxicidad moderada |
| 8-10 | fitotoxicidad intensa |

30



TABLA I

	g. por area	A	B	C	D	E	F	G	H	I
p-clorofenoxiacetil- cianamida	112 56 11'2	10 10 10	9 9 9	9 9 9	10 10 10	10 10 10	9 9 9	3 3 2	10 10 10	2
Tetrahidrato de p- clorofenoxiacetil- cianamida de cinc	112 56 11'2	10 10 9	10 10 10	9 9 9	10 10 10	10 9 7	10 10 5	7 3 0	10 9 7	
Dihidrato de 2,4- diclorofenoxiace- tilcianamida de cinc	112 56 11'2	10 10 9	10 10 10	10 10 9	10 10 9	10 10 5	10 9 6	9 7 0	10 9 0	
2,4,5-triclorofenoxi- acetil-l'-actilciana- mida	112 56 11'2	10 10 9	10 10 10	10 9 9	10 9 9	10 9 7	9 9 9	7 6 5	5 5 1	

15 Los datos de la Tabla anterior demuestran la alta actividad de los miembros de la serie I como herbicidas de pre-emergencia contra una amplia variedad de espacios de malezas. Además, revela la fitotoxicidad selectiva mostrada por varios de los miembros al ser utilizados a varios niveles de dosificación a los que es inhibido de modo efectivo el desarrollo de plantas no deseadas, pero a los que no es perjudicado significativamente el desarrollo de tres cultivos de venta al contado (maíz, algodón, avena).

25 La notable efectividad de las ariloxiacetil cianamidas halogenadas como herbicidas fué comprobada además por medio de un ensayo en campo en una finca, hecho al azar, en una zona productora de maíz conocida. En este ensayo se utilizó, como ingrediente herbicida activo, p-clorofenoxiacetilcianamida. Este ensayo en campo especial fué realizado de la manera siguiente. Un terreno de ensayo fué dividido

30



en dieciséis parcelas, con las zonas separadoras entre cada parcela. Se aplicó p-clorofenoxiacetilcianamida a cuatro parcelas en la proporción de 112 g. por área, a cuatro parcelas en la proporción de 56 g./área, y a cuatro parcelas en la proporción de 11,2 g./área, mientras que no se utilizó ningún ingrediente herbicida activo en las cuatro parcelas restantes. Los señalamientos de cada parcela se hicieron al azar. En cada una de las dieciséis parcelas fué plantada una cantidad de maíz, y se sembraron al azar sobre las dieciséis parcelas siete especies de malezas (raigrás, grama, cenizo, mostaza, gramínea de Johnson, gramínea de granero, y almorejo). Después de un periodo de desarrollo de seis semanas, se hizo un examen cuidadoso de las parcelas de ensayo para determinar (a) pesos en húmedo de maíz de la mitad del maíz de cada parcela sin alterar la separación de las ristras o surcos, (b) recuento de malezas en 0,18 m² de cada parcela seleccionados al azar, y (c) una evaluación de las condiciones de las malezas y los cultivos en cada parcela.

Con respecto al peso de maíz en húmedo, no había diferencia importante entre el peso en húmedo del maíz en las parcelas tratadas con la p-clorofenoxiacetil cianamida a 11,2 g/área.

La represión de las malezas en las parcelas tratadas era excelente. Un promedio del 97% de las malezas fueron reprimidas en las parcelas con una concentración de ingrediente activo de 112 g./área, y de modo similar, el nivel de 56 g./área había una represión o control de malezas del 94%. A 11,2 g./área había aún un 70% de control de malezas.



29

5
10
15
20
25
30

Con respecto a las condiciones generales de las malezas y de las plantas de cultivo, fué obtenido un resultado particularmente notable en las parcelas que contenían 11,2 g/área del ingrediente activo. Había un efecto fitotóxico pequeñísimo en estas parcelas sobre las plantas de maíz, mientras que en estas mismas parcelas había una actividad herbicida muy alta sobre las malezas de hoja ancha y las gramíneas. En general, el ingrediente activo no mostraba ninguna fitotoxicidad importante sobre el maíz hasta llegar a la proporción de más de 56 g. por área.

Los ensayos anteriores demuestran claramente la efectividad de las cianamidas sustituidas I como herbicidas de amplio espectro que pueden ser utilizados tanto en tratamiento de pre- como de post-emergencia, y tanto contra malezas de hoja ancha como contra gramíneas. Todos los compuestos I son activos como herbicidas, pero son miembros especialmente potentes, y por tanto realizaciones preferidas de esta invención, los compuestos I en los que R representa fenilo clorado, R' representa hidrógeno, y R'' representa, o bien hidrógeno, o alcoholo inferior, o un metal alcalino, o un metal del Grupo II del Sistema Periódico incluyendo los metales alcalinotérreos. Probablemente, el miembro descollante de la serie, que reúne una alta actividad herbicida junto a una mínima fitotoxicidad contra ciertos cultivos de venta al contado, es la p-clorofenoxiacetil cianamida.

Así pues, el método agrícola de esta invención comprende aplicar una cantidad herbicida de las cianamidas sustituidas I al lugar que ha de ser protegido contra el desarrollo de malezas no deseables; es aplicado directamen-



te, por ejemplo, a las malezas en el tratamiento de post-emergencia, y las zonas de suelo en el tratamiento de pre-emergencia.

5 Aunque los herbicidas I pueden ser administrados directamente a la zona si se desea reprimir el desarrollo de malezas, preferiblemente son mezclados con vehículos y diluyentes, denominados comúnmente materiales auxiliares de represión de plagas. Así, puede ser empleada una variedad de estos auxiliares con los herbicidas de esta invención, para proporcionar formulaciones herbicidas adaptadas
10 convenientemente para su aplicación empleando el equipo convencional de aplicación. A este respecto, según esta invención se proporcionan formulaciones tanto sólidas como líquidas que contienen un miembro de la serie I como ingrediente activo esencial.

15 Se preparan fácilmente, por ejemplo, composiciones en polvo, mezclando las cianamidas sustituidas activas I con varios vehículos sólidos de fácil fluencia, y moliendo la mezcla resultante para obtener un polvo con un tamaño de partículas de aproximadamente 20-50 micrones. La concentración en peso del ingrediente activo en estos polvos se encuentra generalmente en el intervalo de aproximadamente 5-20%, aunque pueden utilizarse concentraciones mayores, si se desea. Entre los vehículos sólidos que pueden ser em-
25 pleados en estas formulaciones se encuentran las arcillas naturales, tales como las arcillas de atapulgita y caolinita, tierra de infusorios, talcos y cargas minerales sintéticas finamente divididas derivadas de la sílice y los silicatos, tales como la sílice fina sintética y los silicatos sintéticos de calcio y de magnesio. Otros vehículos ade-
30



cuados incluyen los carbonatos de magnesio y de calcio.

Los compuestos I pueden ser formulaods ventajosa-
mente con otros vehículos para dar polvos humectables. Es-
tos polvos se preparan convenientemente mezclando el ingre-
diente activo con vehículos sólidos del tipo antes citado,
5 y añadiendo a la mezcla un agente tensioactivo en cantidad
suficiente para dar dispersabilidad en agua a las composi-
ciones en polvo. Las dispersiones acuosas de estos polvos
humectables son particularmente adecuadas para operaciones
10 de pulverización y aspersión sobre zonas que han de ser
protegidas contra el crecimiento de malezas.

Se dispone de numerosos agentes tensioactivos ade-
cuados para su empleo en estos polvos humectables. Estos
agentes pueden denominarse agentes humectantes o dispersan-
tes, y pueden ser de tipo no iónico, aniónico o catiónico.
15 En estas formulaciones se emplean convenientemente mezclas
de estos agentes, de una forma muy conocida por los exper-
tos en la técnica. Entre los agentes tensioactivos común-
mente empleados en estas composiciones se encuentran, por
ejemplo, los alquil aril sulfonatos, tales como el decil
20 benceno sulfonato de sodio, sulfatos de alcoholes grasos,
tales como el dodecil sulfonato de sodio, oleatos de meta-
les alcalinos, lignosulfonato de sodio, y similares. Una
lista exhaustiva de muchos otros agentes tensioactivos ade-
cuados para su empleo en la formulación de dispersiones,
25 suspensiones, etc. agrícolas típicas, ha sido preparada y
expuesta por McCutcheon, en "Soap and Chemical Specialties"
31, Nos. 7-10 (1955).

Los polvos humectables del tipo anterior contie-
nen usualmente de 0,1-10,0% en peso aproximadamente de los

23.10.68



agentes tensioactivos antes citados, dependiendo naturalmente la concentración preferida de la naturaleza del sistema en el que es empleado el agente, y del tipo particular de técnica de aplicación que se emplee. Generalmente se preparan polvos humectables que contienen aproximadamente 2-5% de estos agentes tensioactivos. Una formulación típica que ha demostrado ser útil, por ejemplo, es un polvo humectable que comprende 65% en peso de p-clorofenoxiacetil cianamida, 30% en peso de arcilla de Barden, 2% en peso de un monilfenol oxialcoholado con un peso molecular de aproximadamente 200, y 3% en peso de un agente dispersante de lignosulfonato.

Según esta invención se proporcionan otras composiciones herbicidas sólidas que contienen las cianamidas I como ingredientes activos, disolviendo el producto químico en un disolvente volátil (es decir, acetona) e impregnando esta disolución en sólidos granulares tales como la arcilla de atapulgita, cáscaras vegetales molidas, cáscaras de nuez molida, y similares. Por separación del disolvente volátil se obtienen potentes formulaciones herbicidas sólidas. Una formulación granular típica de esta clase contendría 10-20% en peso del ingrediente herbicida.

De modo similar, pueden ser preparadas formulaciones del tipo de suspensión, con las cianamidas sustituidas I como ingredientes activos. Por ejemplo, una disolución de acetona de p-clorofenoxiacetil cianamida que contiene uno de los agentes dispersantes antes indicados puede ser añadida a agua, para dar suspensiones especialmente adecuadas para operaciones de pulverización.

También se prepararán fácilmente concentrados emul-

5
10
15
20
25
30



5 sionables que contienen los ingredientes activos I, y son
 adecuadas para aplicar los herbicidas al lugar que ha de
 ser protegido. Estas formulaciones se obtienen disolviendo
 las cianamidas sustituidas en un disolvente adecuado (por
 ejemplo xileno) y añadiendo un tensioactivo apropiado a la
 disolución resultante que sea capaz de formar una emulsión
 por adición a agua. Típicamente, una disolución en xileno
 del ingrediente activo contiene aproximadamente 5% en peso
 de tensioactivo, que ventajosamente podría comprender una
 10 mezcla de un tensioactivo no iónico, tal como un nonilfenol
 oxialcoholado, y un tensioactivo aniónico, tal como un al-
 cohilbenceno sulfonato.

15 Naturalmente, para reprimir el desarrollo de ma-
 lezas indeseables, el ingrediente activo ha de ser aplica-
 do a la zona o lugar que ha de ser protegido en una propor-
 ción suficiente para ejercer la acción herbicida deseada.
 Así, puede ser necesario aplicar diferentes proporciones
 de las cianamidas I para alcanzar un resultado deseado, se-
 20 gún el grado y la naturaleza del desarrollo de las malezas,
 los procedimientos de aplicación, y otras características
 variables. Generalmente, se ha comprobado que puede obt-
 nerse una acción herbicida efectiva aplicando los ingredien-
 tes activos de esta invención en la proporción de aproxima-
 damente 11-2 - 112 g/área, siendo adecuada una proporción
 25 de 56 g./área para la mayoría de las aplicaciones. No obs-
 tante se han obtenido altos niveles de actividad herbicida
 utilizando miembros seleccionados de la serie I en propor-
 ciones aún menores, tales como 5'6-8'4 g/área. Las formula-
 ciones utilizadas pueden contener cualquier proporción entre
 30 o'5% y aproximadamente 90% del ingrediente deseado activo.

23.10.68



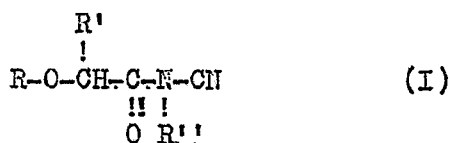
dependiendo también de los particulares resultados deseados, los métodos de aplicación etc.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 9 de octubre de 1.967, con el número 674.008, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

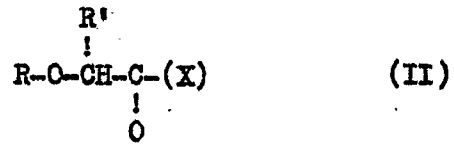
N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Invención de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar un compuesto de la fórmula:



en la que R representa arilo halogenado; R' representa hidrógeno o alcoholo inferior, y R'' representa hidrógeno, alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, bencilo, un metal alcalino o un metal del Grupo II del Sistema periódico, caracterizado por hacer reaccionar un halogenuro de alcoholo sustituido de la fórmula



5 en la que X es un átomo de halógeno y R y R' son como se han definido anteriormente, con cianamida o sus sales, para formar un compuesto de la fórmula general (I) anterior en el que R' es hidrógeno, hacer reaccionar este último compuesto con un agente de alcoholación o un radical fenilo o bencilo, para formar un compuesto de la fórmula (I) en el que R es un radical de alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o bencilo, o hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (I) en el que R es hidrógeno con un hidróxido de metal alcalino o un metal del Grupo II del sistema Periódico.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el halogenuro de ácido es cloruro de o-clorofenoxiacetilo, cloruro de p-clorofenoxiacetilo, o cloruro de 2,4,5-triclorofenoxiacetilo.

20 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el agente de alcoholación es sulfato de dimetilo.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de potasio.

25 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el metal del Grupo II del Sistema Periódico es cinc.

6.- Un procedimiento para preparar un compuesto de cianamidas de ariloxiacetilo halogenado.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-




tecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 31 ENE. 1970

P.A.


Roberto de Elzaburu
Ponente