

384795

PATENTE DE INVENCION  
=====

Le A 12 504-Sp

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 07</u> <u>A 01</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>N</u>

384795



# Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de benzotiazilamidas del ácido ciclopropan-carboxílico.

-----

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal  
Alemana.

-----

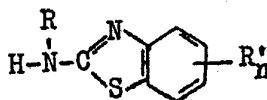
La presente invención se refiere a nuevas benzotiazilamidas del ácido ciclopropan-carboxílico que tienen propiedades herbicidas, así como a un procedimiento para su obtención.

5. Ya es sabido que los acil-2-amino-





se hace reaccionar con 2-aminobenzotiazoles de fórmula



(III)

en la que R, R' y n tienen los significados arriba indicados, en presencia de aceptores de ácido y de un disolvente.

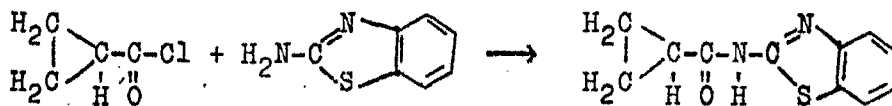
5.

Sorprendentemente las benzotiazilamidas del ácido ciclopropancarboxílico de la presente invención muestran un efecto herbicida considerablemente superior que la tiazilamida del ácido ciclopropancarboxílico o la benzotiazilamida del ácido propiónico conocidos por el actual estado de la técnica y que químicamente son las sustancias activas de igual clase de acción más semejantes. Las sustancias de la presente invención representan, por lo tanto, un verdadero enriquecimiento de la técnica.

10.

15.

Empleando cloruro del ácido ciclopropancarboxílico y 2-aminobenzotiazol como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas



(IV)



Como ejemplos de los 2-aminobenzotiazoles-1,3 empleados como productos de partida sean mencionados en detalle los siguientes:

- 2-amino-benzotiazol-1,3
- 5. 2-metilamino-benzotiazol-1,3
- 2-étilamino-benzotiazol-1,3
- 2-n-propilamino-benzotiazol-1,3
- 2-sec.butilamino-benzotiazol-1,3
- 2-amino-4-metil-benzotiazol-1,3
- 10. 2-amino-6-metil-benzotiazol-1,3
- 2-amino-4-etil-benzotiazol-1,3
- 2-amino-6-isopropil-benzotiazol-1,3
- 2-amino-5-cloro-6-metil-benzotiazol
- 2-amino-5,6-dicloro-benzotiazol-1,3
- 15. 2-amino-6-cloro-benzotiazol-1,3
- 2-amino-5-bromo-6-cloro-benzotiazol-1,3
- 2-amino-6-metoxi-benzotiazol-1,3

Los 2-amino-benzotiazoles-1,3 empleados como productos de partida, son ampliamente conocidos, los representantes aún nuevos se obtienen según el mismo procedimiento. Así se pueden obtener los 2-alquil-aminobenzotiazoles por reacción de 2-clorobenzotiazol con aminas alifáticas primarias. El cloruro del ácido ciclopropanocarboxílico, ya conocido, se obtiene, por ejemplo, a partir del ácido ciclopropanocarboxílico por reacción con cloruro tionílico o pentacloruro de fósforo.

Como diluyente para la reacción de 2-aminobenzotiazoles con cloruro de ácido ciclopropanocarboxílico entran en consideración todos los disol-



5. ventos orgánicos. Entre estos se encuentran preferentemente los hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno, los hidrocarburos clorados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo o los éteres tales como dietiléter o dioxano. Como aceptores de ácido se pueden emplear todos los agentes aceptores de ácido usuales, tales como los hidróxidos alcalinos, por ejemplo, el hidróxido sódico, los carbonatos alcalinos, por ejemplo, el carbonato potásico, las bases orgánicas tales como la piridina o la trietilamina.

10. Las temperaturas de reacción pueden variar entre un margen amplio. Por lo general se encuentran entre -10° y 200°C, preferentemente entre 0° y 110°C.

15. En la realización del procedimiento de la presente invención se emplea por 1 mol de 2-aminobenzotiazol en cada caso 1 mol de aceptor de ácido y 1 mol del cloruro de ácido ciclopropan-carboxílico. Por lo general se comienza con la reacción a temperaturas bajas y se calienta entonces lentamente a temperaturas más elevadas. La elaboración se efectúa en la forma usual, por ejemplo, por evaporación del disolvente, filtración, extracción por agitación y recristalización.

20. Las sustancias activas muestran una fuerte potencia herbicida y, por esta razón, se pueden emplear como agentes destructores de las hierbas malas en la tierra y en el agua. Por hierbas malas se entienden, en el más amplio sentido, todas aquellas

25.

30.



plantas que crecen en lugares donde son indeseadas. El hecho de que las sustancias activas actúen como agentes herbicidas totales o selectivos, depende de la cantidad de sustancia activa aplicada.

5. Las sustancias según la invención, pueden ser aplicadas, por ejemplo en el caso de las siguientes plantas: dicotiledóneas, tales como mostaza (*Sinapis*), berro (*Lepidium*), amor de hortelano (*Galium*), álsine (*Stellaria*), camomila (*Matricaria*), galinsoga (*Galinsoga*), pata de ganso (*Chenopodium*), ortiga (*Urtica*), zuzón (*Senecio*), algodón (*Gossypium*), remolachas (*Beta*), habas o chauchas (*Phaseolus*), zanahorias (*Daucus*), patatas (*Solanum*), café (*Coffea*); monocótilos, tales como fleo (*Phleum*), poa (*Poa*), festuca (*Festuca*), eleusina (*Eleusine*), almorejo (*Setaria*), cizaña (*Lolium*), bromo (*Bromus*), mijo de gallina (*Echinochloa*), maíz (*Zea*), arroz (*Oryza*), avena (*Avena*), cebada (*Hordeum*), trigo (*Triticum*), mijo (*Panicum*), caña de azúcar (*Saccharum*).
- 10.
- 15.
20. Las sustancias activas se emplean preferentemente como herbicidas selectivos. Muestran, por ejemplo, una buena selectividad en el maíz, en el trigo, algodón, patatas, guisantes, judías y lino, así como en otros cultivos.
25. Las sustancias activas según la invención, pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo mezclándose las sustancias activas con diluyentes, es
- 30.



- decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, es decir, de emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, se pueden emplear por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno y el benceno; los hidrocarburos aromáticos clorados, tales como los clorobenzenos; las parafinas, tales como las fracciones del petróleo, tales como el metanol y el butanol; los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua; entran en consideración, como sustancias sólidas de vehículo: los polvos minerales naturales, tales como las caolinas, las arcillas, el talco y la creta, y los polvos minerales sintéticos, tales como el ácido silícico altamente disperso y los silicatos; como emulsivos: los emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, los ésteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo, los ésteres alquilaril-poliglicólicos, los sulfonatos de alquilo y arilo; como agentes dispersantes: por ejemplo, la lignina, las lejías de desecho de sulfito y la celulosa metilica.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

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

30. Por lo general contienen las formula-

384795<sup>22</sup>



-8-

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

5. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales o como sus formulaciones o como formas de aplicación listas para el uso, preparadas de las formulaciones, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas o granulados en estado listo para el uso. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo, por riego, rociado, vaporización, pulverización, espolvoreo o distribución.

10. Las sustancias activas según el invento, pueden ser aplicadas tanto según el procedimiento de preemergencia, como también según el procedimiento de postemergencia, es decir, antes o después de la germinación de las plantas.

15. La cantidad de aplicación puede variar dentro de límites amplios y depende esencialmente del efecto deseado. Por lo general, está entre 0,1 kg. y 20 kg/ha. preferiblemente entre 0,5 y 15 kg/ha.

Ejemplo A

Ensayo de preemergencia.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

20. Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril-poli $\alpha$ -glicol éter.

25. Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el con-

30.



centrado con agua hasta la concentración deseada.

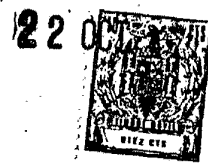
Las semillas de las plantas de ensayo son sembradas en un suelo normal y al cabo de 24 horas se riega el sembrado con la preparación de sustancia activa, manteniéndose convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de superficie. No tiene importancia la concentración de sustancia activa en la preparación, es decisiva tan solo la cantidad de aplicación de sustancia activa por unidad de superficie. Al cabo de tres semanas se determina el grado de daños en las plantas de ensayo y se clasifica con los índices 0 a 5, significando:

- 0 . ningún efecto
- 15. 1 leves daños o retraso del crecimiento
- 2 daños marcados o inhibición del crecimiento
- 3 daños graves y tan solo un desarrollo insuficiente, o tan solo un 50% de plantas brotadas
- 4 plantas parcialmente destruidas después de la germinación o tan solo un 25% de plantas brotadas.
- 20. 5 plantas completamente muertas o no brotadas.

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación.

25.





384795

Loli- um	Galín- soga	Matri- caria	Ave- na	Al- go- dón	Tri- go	Maíz
3	4-5	4-5	4	3	3	2
3	4-5	4-5	4	2	2	2
1	4	4	2	2	1	1
1	3	3	0	0	0	1
5	5	5	3-4	2	2	1
5	5	5	2	1	1	0
4-5	5	5	1	0	0	0
4	4	5	0	0	0	0
3-4	5	4-5	1	2	0	0
3	4-5	4	0	0	0	0
2	4	4	0	0	0	0
0	3	3	0	0	0	0



384795

Ejemplo B

Ensayo de postemergencia.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-  
éter.

5.

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

10.

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre las plantas de ensayo, que tienen una altura de aproximadamente 5 a 15 cm, hasta estar justamente húmedas como de rocío. Al cabo de tres semanas, se determina el grado de daños en las plantas y se clasifica con los índices 0 a 5, significando:

15.

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

20.

25.

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas y los resultados se desprenden de la tabla a continuación.

384795



1978

T A B L A

Ensayo postemergencia

Sustancia activa	Cantidad de sustancia activa kg/ha	Echinochloa	Chenopodium
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{N} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{S} \end{array} \text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$ <p>(conocido)</p>	<p>4 2 1</p>	<p>3 1 0</p>	<p>4-5 2 1</p>
$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \quad \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$	<p>4 2 1 0,5</p>	<p>5 5 4-5 4</p>	<p>5 4 3 2</p>
$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \quad \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$	<p>4 2 1 0,5</p>	<p>3-4 3 2 1</p>	<p>4-5 2 1 0</p>

22 00

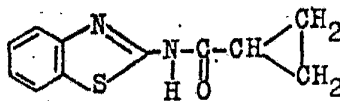


384795

Sina- pis	Ga- lin soga	Stel- laria	Urti- ca	Ma- tri- ca- ria	Dau- cus Ave na	Al- go- dón	Tri- go	
5 4-5 3	3 2 0	2 0 0	5 5 2	2 0 0	2 2 1	3 1 0	3-4 2 1	3 1 0
5 5 5 5	5 5 4 3	5 5 4 2-3	5 5 5 5	4 3 2 2	5 5 3-4 2	5 4 2-3 1	2 1 0 0	4 2 1 0
5 5 4-5 3	4 3 2 0	3-4 3 1 0	5 5 4 4	3 2 0 0	3 2-3 2 1	4 3 3 1	0 0 0 0	3 2 1 0

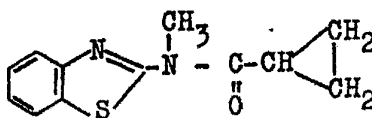
EJEMPLO 1 -

384795<sup>22</sup>



5. 600 g de 2-aminobenzotiazol se disuelven en 3 litros de tolueno y se agregan 556 cc de trietilamina. Bajo agitación, y enfriando con hielo a 0 - 5°C, se gotean en el transcurso de 1 hora 418 g de cloruro de ácido ciclopropanocarboxílico. Después se calienta lentamente en el baño María a 100°C y se mantiene durante 1 hora a esta temperatura. Después de reposar durante 10 horas a temperatura ambiente se filtra. El residuo de filtración se extiende sobre una chapa para eliminar el tolueno restante. El residuo se suspende en agua para eliminar el clorohidrato de trietilamina. El residuo libre de sal se seca a 50°C/14 mm y después se recristaliza en tolueno; rendimiento
10. 748 g, cristales color crema del p.f. 220-222°C.
- 15.

EJEMPLO 2 -



-14- 384795<sup>22</sup>



5. 33 g de 2-metilamino-benzotiazol se disuelven en 150 cc de tolueno y se agregan 28 cc de trietilamina. Bajo agitación y enfriamiento a 10°C se agregan por gotas 21 g de cloruro del ácido ciclopropanocarboxílico en el plazo de 5 minutos. Después se calienta durante 3 horas a 100°C. A continuación se enfría la solución marrón-rojiza formada a unos 10°C y la sustancia cristalizada se separa por filtración. El residuo se libera en la atmósfera del tolueno, después se suspende en agua para eliminar el clorohidrato de trietilamina. El residuo libre de sal, separado por filtración se seca en vacío a 50°C/14 mm y después se recristaliza en bencina de lavado. Rendimiento 29 g de cristales incoloros de p.f. 120-123°C.
- 10.
- 15.

El 2-metilaminobenzotiazol, empleado como producto de partida, se obtiene como sigue:

20. En 700 g de solución acuosa de metilamina (al 35%) se agrega por gotas, en una hora, a 0-5°C, 594 g de 2-clorobenzotiazol en 700 cc de dioxano. Se deja reposar durante 12 horas a temperatura ambiente, se calienta entonces durante 4 horas a 100°C bajo agitación y en vacío se separan por evaporación agua y el dioxano. El residuo se suspende en 25. 1 litro de agua, el residuo insoluble se separa por filtración y con agua se lava hasta estar libre de sal. El residuo se seca en el armario secador en vacío a 50°C y después se recristaliza en bencina de lavado. Rendimiento: 391 g de cristales blancos del 30. p.f. 138-140°C.

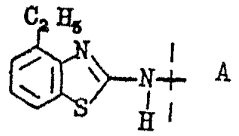
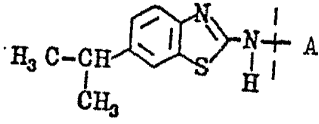
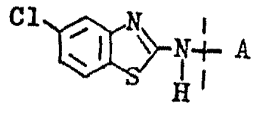
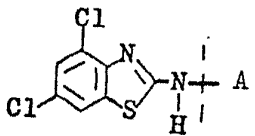
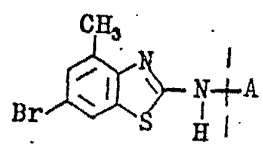
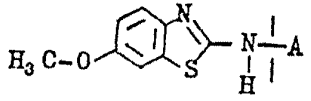


De modo análogo al de los ejemplos 1 y 2 se preparan los siguientes compuestos (ejemplos 3-16):

T A B L A

Ejemplo	Fórmula estructural	p.f. °C.
3 1)		90 - 93
4		97 - 99
5		masa frágil
6		133 - 135

T A B L A (continuación)

Ejemplo	Fórmula estructural	p.f. °C.
7		140 - 142
8 2)		159 - 162
9		masa frágil
10		246 - 248
11		176 - 178
12		206 - 207



T A B L A (continuación)

Ejemplo	Fórmula estructural	p.f. °C.
13		176-178
14		241-243
15		240-242
16		236-238



1) El producto de partida para el ejemplo 3, el 2-etilamino-benzotiazol-1,3 se obtiene como sigue:

5. 100 cc de etilamina acuosa al 50% se disuelven en 100 cc de dioxano y a 0-5°C se agrega por gotas en el plazo de 10 minutos 85 g de 2-clorobenzotiazol (0,5 moles) en 100 cc de dioxano. Se sigue agitando durante 1 hora a temperatura ambiente y después se calienta durante 2 horas a 100°C.

10. La solución clara se evapora entonces en vacío, el residuo cristalino se suspende en agua y se filtra. El residuo libre de sal, que queda, se seca en vacío a 50°C y después se recrystaliza en bencina de lavado.

15. Rendimiento: 61 g de cristales blancos, p.f. 87-90°C.

2) El producto de partida para el ejemplo 8, el 2-amino-6-isopropil-benzotiazol-1,3 se prepara como sigue:

20. A 1250 g de ácido acético se agrega por gotas bajo agitación, a temperatura ambiente 135 g de 4-isopropil-anilina en el plazo de 15 minutos, con lo que se forma una solución rojo oscuro. En esta solución se introducen, bajo agitación, 324 g (4 equivalentes) de rodanuro sódico. Agitando fuertemente se gotean ahora a 25-30°C en el plazo de 30 minutos

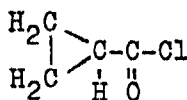
25. 50 cc de bromo. Después se calienta durante 20 minutos a 50-55°C. Después de enfriar a 20°C se ajusta mediante adición y agitación de solución de amoníaco





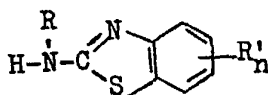
5.

en la que R significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R' significa cloro, bromo, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono y n representa 0, 1 ó 2, caracterizado porque cloruro de ácido ciclopropan-carboxílico de fórmula



(II)

se hace reaccionar con 2-aminobenzotiazoles de fórmula



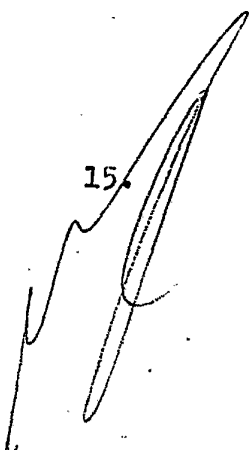
(III)

10.

en la que R, R' y n tienen los significados arriba indicados, en presencia de aceptores de ácido y en caso dado de un disolvente.

2ª - Procedimiento para la obtención de benzotiazilamidas del ácido ciclopropan-carboxílico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15.





Esta memoria consta de veintiuna hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 OCT. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO

A handwritten signature in black ink, appearing to be "A. Garcia Bravo", written over the typed name.

A large, stylized handwritten mark or signature in black ink, located in the lower-left quadrant of the page.