



'80

Int. Cl. C07D//A01N

417403

**417403**

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DIAMOND SHAMROCK CORPORATION

RESIDENCIA: 300 Union Commerce Building, CLEVELAND,  
Ohio, USA

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE  
CARBOXANILIDAS.

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del.....

417403

30 . . . . .



1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

10

15

20

25

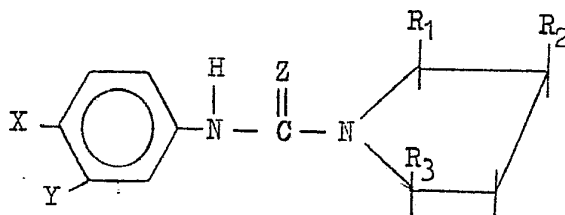
30

Es sabido que ciertas ureas sustituidas son útiles en el control de las malas hierbas. Por ejemplo, se sabe que las 1-fenil-3,3-dimetilureas que están sustituidas en el anillo de fenilo con átomos de halógeno poseen buena acción herbicida pero son perjudiciales para los cultivos y, por lo tanto, son de uso restringido. Se ha encontrado que otras ureas, por ejemplo la 1-fenil-3-(2-metilciclohexil)urea, conocidas por ser seguras para las plantas beneficiosas, son de uso muy restringido debido a su limitada acción herbicida.

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevas carboxanilidas y tiocarboxanilidas, a un método para la regulación del crecimiento de las plantas y más especialmente a un procedimiento de aplicación al lugar del crecimiento indeseado de plantas como las malas hierbas, de una cantidad fitotóxica de una pirrolidinil-carboxanilida o tiocarboxanilida.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se basa en el inesperado descubrimiento de que las pirrolidinil-carboxanilidas y tiocarboxanilidas de fórmula (I):



donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o metilo o las combinaciones de estos miembros, con la condición de que por lo menos uno de los miembros sea hidrógeno, Z es oxígeno o azufre, X es hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, alcoxi, halome-

417403<sup>00</sup> JUL.



1           tilo, ciano o nitro e Y es hidrógeno, halógeno, alquilo in-  
          ferior, alcoxi, halometilo, ciano o nitro, no solamente  
          presentan una excelente acción herbicida sino que cuando  
5           son aplicadas a proporciones adecuadas, también son muy  
          útiles como herbicidas selectivos sobre cultivos importan-  
          tes como maíz, alfalfa, arroz, sorgo, algodón, cacahuets,  
          remolacha azucarera, patatas, judías tales como judías de  
          campo, secas y saltonas, granos pequeños, caña de azúcar,  
          plátanos, café, piña, vegetales, frutas (incluidas las  
10          frutas caducas), nueces, cítricos y árboles. Salvo indica-  
          ción en contrario, todos los restantes sustituyentes de la  
          fórmula son hidrógeno.

          Un objeto de esta invención es proporcionar un pro-  
          cedimiento para la regulación del crecimiento de las plan-  
15       tas utilizando pirrolidinil-carboxanilidas y pirrolidinil-  
          tiocarboxanilidas. Otro objeto es proporcionar un procedi-  
          miento para regular el crecimiento indeseado de las plan-  
          tas utilizando un herbicida selectivo. Otro objeto es pro-  
          porcionar una composición que contiene un herbicida selec-  
20       tivo y un procedimiento para su uso. Otros objetos se pon-  
          drán en evidencia en la descripción detallada dada a con-  
          tinuación. Se pretende que esta descripción y los ejemplos  
          específicos simplemente indiquen las realizaciones preferi-  
          das de la invención y no se dan para limitarla ya que resul-  
25       tarán evidentes para los expertos en la técnica diversos  
          cambios y modificaciones dentro de los límites de esta in-  
          vención.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

          En consecuencia, la presente invención proporciona  
30       compuestos de la fórmula citada y también composiciones her-

417403 30 JUL 1968



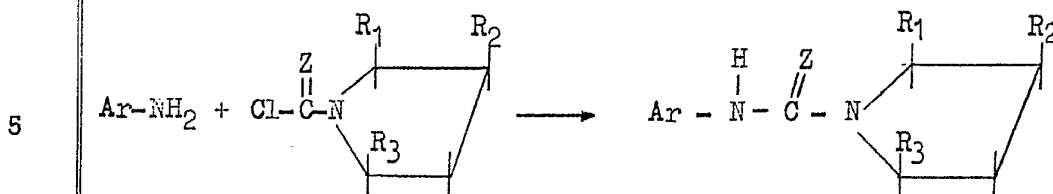
1 bicidas que pueden ser mezclas de un compuesto de este ti-  
po con un diluyente sólido o líquido o soluciones de estos  
compuestos en disolventes líquidos o sólidos. Estos com-  
5 puestos pueden ser utilizados en forma no diluída o pueden  
ser formulados utilizando los procedimientos y coadyuvan-  
tes descritos en la patente estadounidense nº 3.419.626  
de Pyne y Bluestone, publicada el 31 de Diciembre de 1968,  
en la columna 2, línea 57 a columna, 4, línea 2. Las formu-  
10 laciones también pueden contener agentes tensoactivos ade-  
cuados (agentes superficialmente activos), otros pesticidas  
o reguladores del crecimiento, fertilizantes, aceite para  
atomización, adhesivos y otros coadyuvantes. Estas composi-  
ciones herbicidas pueden contener alrededor de 0,01 % a  
15 99 % en peso de la pirrolidinil-carboxanilida o tiocar-  
boxanilida como ingrediente activo.

El crecimiento de las plantas es regulado mediante  
la aplicación de una cantidad fitotóxica de las pirrolidi-  
nil-carboxanilidas o tiocarboxanilidas anteriores al lugar  
del crecimiento. Estos compuestos o sus formulaciones se  
20 aplican directamente al follaje cuando se utilizan como her-  
bicidas de post-emergencia y se aplican al terreno cuando  
se utilizan como herbicidas de pre-emergencia. Los compues-  
tos pueden ser aplicados en forma de atomizaciones, inunda-  
ciones, polvos finos, emulsiones, dispersiones, suspensiones,  
25 soluciones o en cualquier otra forma adecuada. Los compues-  
tos son efectivos como herbicidas cuando se aplican a la  
planta en crecimiento o al terreno en proporciones comprendi-  
das entre 1/16 y 16 lb/A (libras por acre) (0,07 y 17,8  
kg/Ha) y especialmente a proporciones comprendidas entre  
30 1/4 y 4 lb/A aproximadamente (0,28 y 4,48 kg/Ha).



417403

1 Los compuestos de esta invención pueden prepararse de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



10 donde Ar es fenilo sustituido o sin sustituir, como fenilo, 4-bromofenilo, 3-clorofenilo, 4-clorofenilo, 4-fluorfenilo, 3-metilfenilo, 4-cianofenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 3-nitrofenilo, 4-nitrofenilo, 3,4-diclorofenilo, 3-trifluor-  
metilfenilo y similares.

Las pirrolidinas comprenden la pirrolidina, cis-2,5-dimetilpirrolidina, cis-2,4-dimetilpirrolidina y similares.

15 También remitimos a los ejemplos para una comprensión más completa de la invención. Los ejemplos se dan simplemente para ilustrar la invención y no deben considerarse como limitativos de la misma. Todos los porcentajes, cantidades partes y proporciones se dan en peso y todas las temperaturas en °C, salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

Parte A

Preparación de cloruro de cis-2,5-dimetil-pirrolidinilcarbo-  
nilo

25 En un matraz de 1 litro se cargan 250 ml de acetato de etilo. Este compuesto disolvente se satura con fosgeno gaseoso, después de lo cual se añaden gota a gota 125 g (1,26 moles) de cis-2,5-dimetilpirrolidina al acetato de etilo saturado de fosgeno. A continuación se hace burbujear fosgeno gaseoso a través de la mezcla resultante hasta que  
30



417403 No. 417.403

1

se ha disuelto todo el sólido. La solución reaccionante de amina-fosgeno se calienta a reflujo durante 2 horas más bajo una ligera presión positiva de nitrógeno, después de lo cual el disolvente acetato de etilo se separa por destilación a presión reducida. El residuo se destila a vacío para dar 168,6 g (rendimiento: 83 %) de un aceite que hierve a 96-98°C a una presión de 6,9 mm de Hg. Este aceite se identifica como cloruro de cis-2,5-dimetilpirrolidinilcarbonilo ( $C_7H_{12}ClNO$ ) por análisis elemental porcentual como sigue:

5

10

Calculado : C, 52,01; H, 7,49; N, 8,66

Encontrado: C, 52,1; H, 7,4; N, 8,7.

Parte B

Preparación del compuesto nº 5456 - 1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4-bromocarboxanilida

15

Un matraz de 500 ml se carga primero con 100 ml de benceno seco, seguido de 30 g (0,0175 moles) de 4-bromoanilina y 17,6 g (0,0175 moles) de trietilamina. A la solución resultante se añade gota a gota una solución de 28,2 g (0,0175 moles) de cloruro de cis-2,5-dimetilpirrolidinilcarbonilo (producto de la Parte A) en 50 ml de benceno seco. El precipitado de hidrocloreuro de trietilamina que se forma se separa por filtración, se lava con éter de petróleo y se seca al aire. El filtrado se destila a presión reducida y el sólido residual se purifica recristalizándolo de una mezcla de benceno/éter de petróleo. El sólido blanco obtenido (31,2 g, 60 %) funde a 131-132°C. Este se identifica como 1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-bromocarboxanilida ( $C_{13}H_{17}BrN_2O$ ) por análisis elemental del nitrógeno. Calc. N, 9,4. Enc. N, 9,2.

20

25

EJEMPLO 2

30

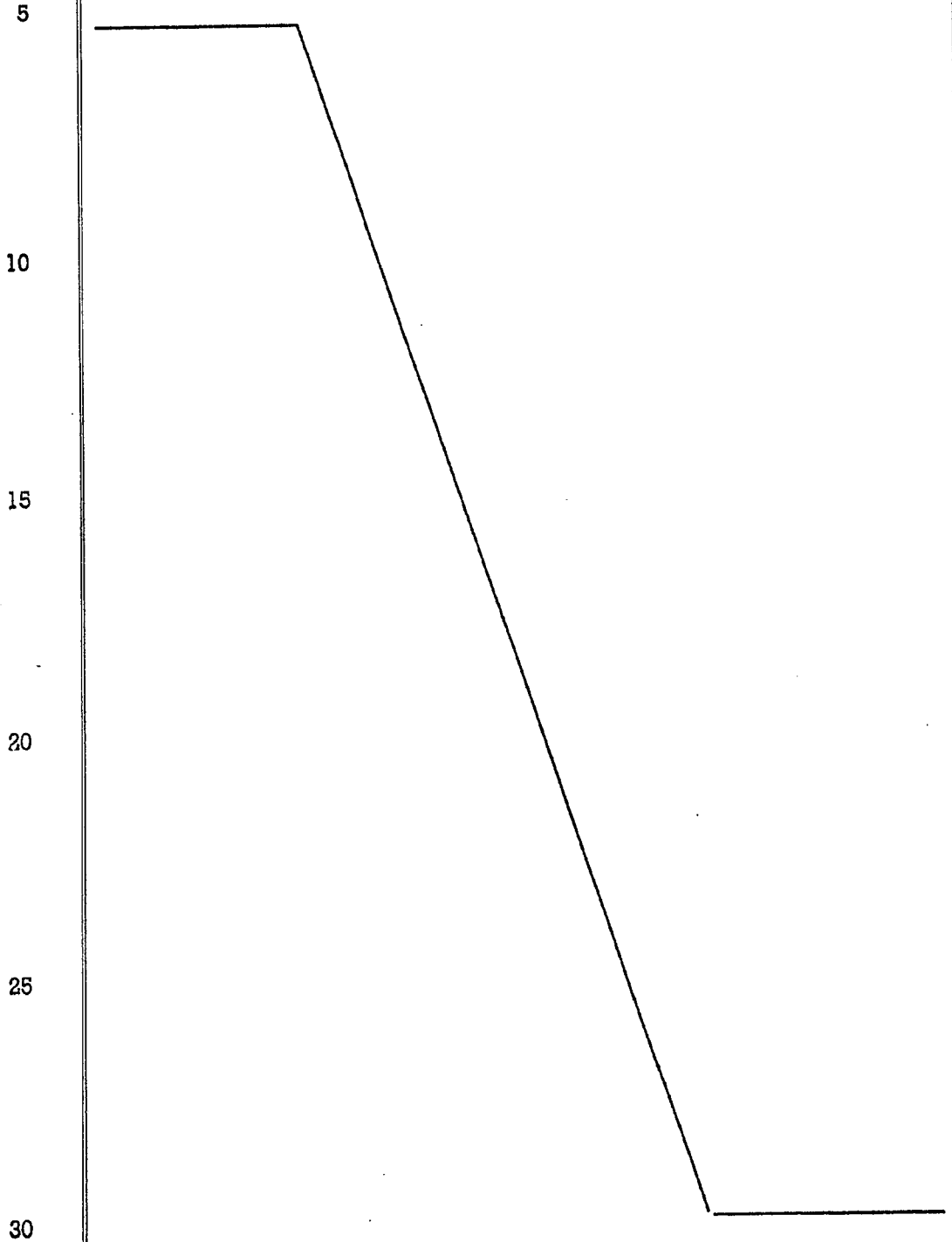
El procedimiento dado en el Ejemplo 1 para la preparación del Compuesto número 5456 y del Compuesto

28 NOV 1953



# 417403

1 se utiliza para preparar los otros compuestos mostrados en  
la siguiente tabla I. Esta tabla contiene el número del mis  
mo, nombre químico, fórmula empírica, % de rendimiento, p.f.  
20C, N% calculado y N% encontrado para estos compuestos.





417403 300003

417403

TABLA I

Tipo de compuesto	Número del compuesto	Nombre químico	Fórmula empírica	Rendimiento, %	Punto de fusión, °C		N (%)	
					Calculado	Encontrado	Calculado	Encontrado
I	3961	1-pirrolidinilcarboxanilida	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	91	130-131			
I	4390	1-pirrolidiniltiocarboxanilida	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	93	149-150			
I	4391	1-pirrolidinil-3'-clorocarboxanilida	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O	91	143-144			
I	4392	1-pirrolidinil-3',4'-diclorocarboxanilida	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	78	179-180			
I	4874	1-pirrolidinil-4'-clorocarboxanilida	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O	100	167-168	12,48		12,3
I	4888	1-pirrolidinil-3'-trifluorometilcarboxanilida	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	67	160-161	10,8		10,8
II	5166	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-metilcarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	76	73-75	12,1		12,7
II	5168	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-clorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	84	148-149	11,1		10,9
II	5171	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-clorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	81	118-119	11,1		11,4
II	5177	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-metilcarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80	110-112	11,3		12,1
II	5307	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3',4'-diclorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	78	137-138	9,7		9,7
II	5327	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-metilcarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	61	104-106	11,3		11,3
II	5328	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-carboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	65	109-110	12,8		13,2
II	5351	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-tioocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S	60	104-105	11,95		12,1
II	5372	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-cianocarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	41	160-161	17,3		17,1
II	5374	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-fluorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> FN <sub>2</sub> O	75	135	11,85		11,5
II	5379	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-trifluorometilcarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	85	129-130	9,8		10,0
II	5391	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-trifluorometiltiocarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S	80	120-121	9,3		9,5
II	5403	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-nitrocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	98	114-116	16,0		16,3

417403

TABLA I

	Tipo de compuesto	Número del compuesto	Nombre químico	Fórmula empírica
1	I	3961	1-pirrolidinilcarboxanilida	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N
	I	4390	1-pirrolidiniltiocarboxanilida	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> S
5	I	4391	1-pirrolidinil-3'-clorocarboxanilida	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClN
	I	4392	1-pirrolidinil-3',4'-diclorocarboxanilida	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N
	I	4874	1-pirrolidinil-4'-clorocarboxanilida	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClN
	I	4888	1-pirrolidinil-3'-trifluormetilcarboxanilida	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> N
10	II	5166	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-metilcarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N
	II	5168	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-clorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClN
	II	5171	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-clorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClN
15	II	5177	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-metoxicarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> NO
	II	5307	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3',4'-diclorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N
	II	5327	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-metoxicarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> NO
20	II	5328	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-carboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N
	II	5351	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-tiocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S
	II	5372	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-cianocarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub>
	II	5374	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-fluorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> FN
25	II	5379	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-trifluormetilcarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> F <sub>3</sub> N
	II	5391	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-trifluormetiltiocarboxanilida	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S
	II	5403	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-nitrocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> N
30				

1403

417403



TABLA I

Nombre químico	Fórmula empírica	Rendimiento, %	Punto de fusión, °C	N (%)	
				Calculado	Encontrado
pirrolidinilcarboxanilida	$C_{11}H_{14}N_2O$	91	130-131		
pirrolidiltiocarboxanilida	$C_{11}H_{14}N_2S$	93	149-150		
pirrolidinil-3'-clorocarboxanilida	$C_{11}H_{13}ClN_2O$	91	143-144		
pirrolidinil-3',4'-diclorocarboxanilida	$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O$	78	179-180		
pirrolidinil-4'-clorocarboxanilida	$C_{11}H_{13}ClN_2O$	100	167-168	12,48	12,3
pirrolidinil-3'-trifluormetilcarboxanilida	$C_{12}H_{13}F_3N_2O$	67	160-161	10,8	10,8
(2,5-dimetilpirrolidinil)-metilcarboxanilida	$C_{14}H_{20}N_2O$	76	73-75	12,1	12,7
(2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-metilcarboxanilida	$C_{13}H_{17}ClN_2O$	84	148-149	11,1	10,9
(2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-metilcarboxanilida	$C_{13}H_{17}ClN_2O$	81	118-119	11,1	11,4
(2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-metoxicarboxanilida	$C_{14}H_{20}N_2O_2$	80	110-112	11,3	12,1
(2,5-dimetilpirrolidinil)-3',4'-diclorocarboxanilida	$C_{13}H_{16}Cl_2N_2O$	78	137-138	9,7	9,7
(2,5-dimetilpirrolidinil)-metoxicarboxanilida	$C_{14}H_{20}N_2O_2$	61	104-106	11,3	11,3
(2,5-dimetilpirrolidinil)-metilcarboxanilida	$C_{13}H_{18}N_2O$	65	109-110	12,8	13,2
(2,5-dimetilpirrolidinil)-metiltiocarboxanilida	$C_{13}H_{18}N_2S$	60	104-105	11,95	12,1
(2,5-dimetilpirrolidinil)-cianocarboxanilida	$C_{14}H_{17}N_3O$	41	160-161	17,3	17,1
(2,5-dimetilpirrolidinil)-trifluorocarboxanilida	$C_{13}H_{17}FN_2O$	75	135	11,85	11,5
(2,5-dimetilpirrolidinil)-trifluormetilcarboxanilida	$C_{14}H_{17}F_3N_2O$	85	129-130	9,8	10,0
(2,5-dimetilpirrolidinil)-trifluormetiltiocarboxanilida	$C_{14}H_{17}F_3N_2S$	80	120-121	9,3	9,5
(2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-metilcarboxanilida	$C_{13}H_{17}N_3O_3$	98	114-116	16,0	16,3

417403

- 9 -

TABLA I (continuación)

417403

1	Tipo de compuesto	Número del compuesto	Nombre químico	Fórmula empírica	Rendimiento, %	Punto de fusión, °C	N (Cálculo)	Encontrado
	II	5456	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'-bromocarboxanilida	$C_{13}H_{17}BrN_2O$	88	131-132	9,4	9,2
	II	5460	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'-nitrocarboxanilida	$C_{13}H_{17}N_3O_3$	84	130-131	16,0	16,1
5	III	5498	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)-3'-clorocarboxanilida	$C_{13}H_{17}ClN_2O$	93	aceite	11,09	11,0
	III	5509	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)-4'-clorocarboxanilida	$C_{13}H_{17}ClN_2O$	95	139	11,09	11,4
	III	5510	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)-4'-bromocarboxanilida	$C_{13}H_{17}BrN_2O$	89	155	9,42	9,3
10	III	5511	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)-carboxanilida	$C_{13}H_{18}N_2O$	85	113-114	12,8	13,0
	III	5512	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)-4'-fluorocarboxanilida	$C_{13}H_{17}FN_2O$	57	95-96	11,9	11,7
	III	5524	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)-3',4'-diclorocarboxanilida	$C_{13}H_{16}Cl_2N_2O$	66	124-129	9,77	9,5

15

20

25

30

417403

- 9 -

TABLA I (continua)

	<u>Tipo de com puesto</u>	<u>Número del compuesto</u>	<u>Nombre químico</u>	<u>Fórmu empír</u>
1	II	5456	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-4'- bromocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> F
	II	5460	1-(cis-2,5-dimetilpirrolidinil)-3'- nitrocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N
5	III	5498	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)-3'- clorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> C
	III	5509	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)-4'- clorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> C
	III	5510	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)-4'- bromocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> F
10	III	5511	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)- carboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N
	III	5512	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)- 4'-fluorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> F
	III	5524	1-(cis-2,4-dimetilpirrolidinil)- 3',4'-diclorocarboxanilida	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> C

15

20

25

30

TABLA I (continuación)

417403



Nombre químico	Fórmula empírica	Rendimiento, %	Punto de fusión, °C	N (%)	
				Calculado	Encontrado
Dimetilpirrolidinil)-4'- boxanilida	$C_{13}H_{17}BrN_2O$	88	131-132	9,4	9,2
Dimetilpirrolidinil)-3'- boxanilida	$C_{13}H_{17}N_3O_3$	84	130-131	16,0	16,1
Dimetilpirrolidinil)-3'- boxanilida	$C_{13}H_{17}ClN_2O$	93	aceite	11,09	11,0
Dimetilpirrolidinil)-4'- boxanilida	$C_{13}H_{17}ClN_2O$	95	139	11,09	11,4
Dimetilpirrolidinil)-4'- boxanilida	$C_{13}H_{17}BrN_2O$	89	155	9,42	9,3
Dimetilpirrolidinil)- lida	$C_{13}H_{18}N_2O$	85	113-114	12,8	13,0
Dimetilpirrolidinil)- carboxanilida	$C_{13}H_{17}FN_2O$	57	95-96	11,9	11,7
Dimetilpirrolidinil)- clorocarboxanilida	$C_{13}H_{16}Cl_2N_2O$	66	124-129	9,77	9,5

417403



EJEMPLO 3

Ensayos herbicidas en invernaderos

Se preparan unas formulaciones de ensayo mezclando 20 ml de una solución acetónica que contiene 0,083 g del compuesto de ensayo con 20 ml de agua que contiene 0,01 g de agente tensoactivo Triton X-155. Las formulaciones resultantes contienen 2080 ppm del compuesto de ensayo, 50 % en volumen de acetona y 0,025 % en peso de agente tensoactivo. Se obtienen unas concentraciones más bajas apropiadas diluyendo la formulación de reserva; la concentración de los coadyuvantes se mantiene en estos niveles.

A) Ensayo de pre-emergencia

Unas semillas de tres especies de hoja ancha y tres especies herbáceas se plantan en un terreno contenido en unas bandejas de aluminio de 9" x 9" x 2" (23 x 23 x 5 cm), llenadas con 1,5" (4 cm) de tierra compostada. Las especies de hoja ancha son alforfón (Fagopyrum esculentum), nabo (Brassica rapa) y zinnia (Zinnia sp.); las malas hierbas son panizo (Panicum ramosum), vallico perenne (Lolium perenne) y sorgo (Sorghum vulgare).

Las bandejas se pulverizan después de forma que la superficie del terreno quede cubierta uniformemente con 40 ml de la formulación de reserva para obtener un tratamiento de 16 lb/acre (17,9 kg/Ha) del compuesto de ensayo o de diluciones apropiadas del mismo para obtener las proporciones más bajas de tratamiento con los compuestos de ensayo mostrados en la Tabla II. Dos semanas después del tratamiento, se calcula el porcentaje de control. Utilizando este procedimiento, se obtienen los resultados de la Tabla II. Estos datos indican el control de pre-emergencia de

417403<sup>90</sup> JUL



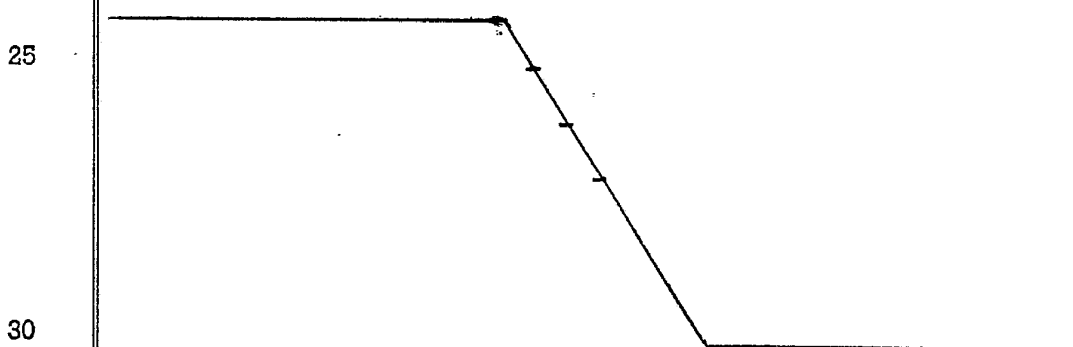
1 las malas hierbas (%) obtenido con las especies de hoja  
ancha y herbáceas, utilizando 4, 1 y 0,25 lb/A (4,48, 1,12  
y 0,28 kg/Ha) de los compuestos de ensayo.

B) Ensayo de post-emergencia

5 Unos paneles de aluminio de 9" x 9" x 2" (23 x 23 x  
5 cm), como los descritos en el Ejemplo 4 A, son pasados al  
invernadero donde las especies de ensayo se dejan crecer  
hasta que aparece una verdadera hoja en la especie de hoja  
ancha de crecimiento más lento (zinia). Esto requiere de  
10 7 a 14 días según la estación del año.

A continuación las bandejas se atomizan de forma  
que la superficie del terreno y el follaje quedan uniforme-  
mente cubiertos con 40 ml de la formulación de reserva  
(16 lb/acre, 17,9 kg/Ha) o de diluciones apropiadas de la  
15 misma como se describe en el Ejemplo 4 A, para obtener las  
proporciones de tratamiento más bajas con los compuestos de  
ensayo mostrados en la Tabla III.

Utilizando este procedimiento, se obtienen los re-  
sultados indicados en la Tabla III. Estos datos indican el  
20 control de post-emergencia de las malas hierbas (%) obteni-  
do con las especies de hoja y ancha y herbáceas utilizando  
6, 4, 3, 1,5, 1 y 0,25 lb/A (6,72, 4,48, 3,36, 1,68, 1,12  
y 0,28 kg/Ha) de los compuestos de ensayo.





417403<sup>30 J</sup>

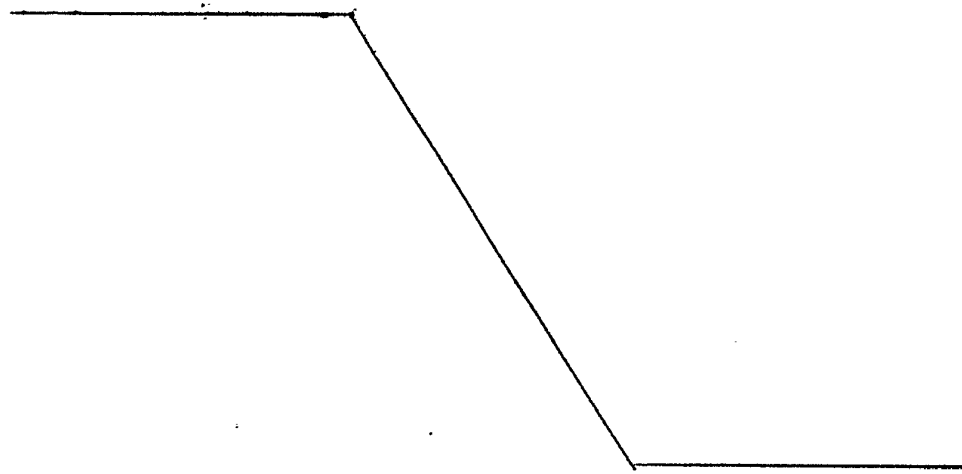
TABLA II

Control de pre-emergencia de las malas hierbas (%)

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Compues to N°	Hojas anchas (lb/A) (kg/Ha)			Hierbas (lb/A) (kg/Ha)		
	4 (4,48)	1 (1,12)	0,25 (0,28)	4 (4,48)	1 (1,12)	0,25 (0,28)
3961	50*	-		0*		
4390	30*	-		0*		
4874	90	0		0		
4888	85	0		0		
5307	10			0		
5328	75	75	0	0	0	0
5351	80	0		10	0	
5372	90	25	0	10	0	
5374	100	98	10	85	0	0
5379	100	35		35	0	
5456	100	0		0	0	
5460	95	0		0	0	
5511	50	0		0		
5512	90	0		0		

\* La proporción es de 6 lb/A (6,72 kg/Ha)





417403<sup>00</sup>

TABLA III

Control de pre-emergencia de las malas hierbas (%)

Compues to N <sup>o</sup>	Hojas anchas (lb/A)(kg/Ha)			Hierbas (lb/A)(kg/Ha)			
	6 (6,72)	3 (3,36)	1,5 (1,68)	6 (6,72)	3 (3,36)	1,5 (1,68)	
5	3961	95	98	90	98	20	10
	4390	95	35	10	80	0	0
	4391	98	90	20	75	0	0
	4392	99	60	80	80	0	0
	4874*	90	35	20	0		
	4888*	95	20	10	0		
10		4 (4,48)	1 (1,12)	0,25 (0,38)	4 (4,48)	1 (1,12)	0,25 (0,28)
	5166	100	100	100	90	95	10
	5168	100	100	100	60	95	0
	5171	100	100	100	65	85	5
	5177	100	100	35	35	0	0
15	5307	100	100	95	60	60	15
	5327	100	90	-	70	10	-
	5328	100	100	98	98	70	0
	5351	40	95	-	0		
	5372	100	100	95	95	0	
	5374	100	100	80	100	40	0
	5379	100	100	65	99	15	0
20	5391	90	98	0	10	0	-
	5403	30			10		
	5456	100	99	85	65	30	0
	5460	100	65		40	0	
	5498	100	-	-	10	-	-
	5509	100	100	-	35	5	-
25	5510	100	95	-	15	0	-
	5511	100	40	-	20	5	-
	5512	100	90	-	60	10	-
	5524	100	100	100	30	0	-

\* Las proporciones son 4, 2 y 1 lb/acre (4,48, 2,24 y 1,12 kg/Ha), respectivamente.

30

4174033



EJEMPLO 4

1

Ensayos en el campo

5

10

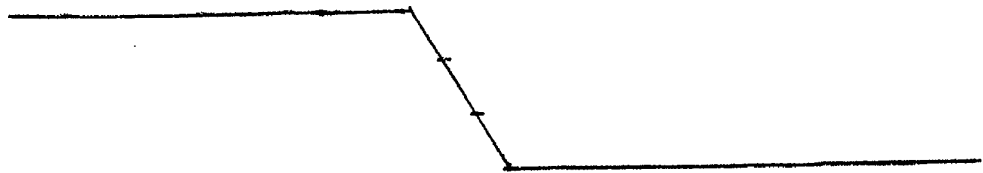
15

20

25

30

Un campo del que se han eliminado todas las malas hierbas anuales antes del ensayo, se siembra con las siguientes plantas cultivadas y malas hierbas: (plantas cultivadas) maíz (Zea mays), alfalfa (Medicago sp.); (malas hierbas de hoja ancha) anserina (Amaranthus retroflexus), sida espinosa (Sida spinosa), mostaza silvestre (Brassica kaber), abutilón (Abutilon theophrasti), verdolaga (Portulaca oleracea); (hierbas y juncia) ranúnculo (Dactyloctenium aegyptium) y juncia anual (Cyperus compressus). El día antes de la siembra, el campo se trata con suspensiones acuosas preparadas a partir de 50 % de polvos mojables de los diversos compuestos de ensayo y de herbicidas comerciales utilizados como patrón, todos ellos indicados en la Tabla IV. Los compuestos herbicidas de ensayo y los patrones son incorporados rastrillando en dos direcciones, formando entre sí un ángulo de 90°. La sustancia activa se aplica a razón de 4,0, 2,0, 1,0 y 0,5 lb/A (4,48, 2,24, 1,12 y 0,56 kg/Ha). Ocho semanas después del tratamiento, se determina el grado de daño causado a todas las plantas ensayadas, de acuerdo con una escala de valores comprendida entre 0 y 10; donde 0 denota una planta completamente normal y 10 denota una destrucción completa. El grado de daño a los cultivos, malas hierbas de hoja ancha, hierbas y juncia antes descritos se encuentra en la Tabla IV.



417403

417403



TABLA IV

Ensayos herbicidas de pre-emergencia en el campo

Compues to No	CONTROL DE MALAS HIERBAS <sup>1</sup>				DAÑOS A CULTIVOS <sup>1</sup>			
	Hoja ancha (lb/A)(kg/ha)	Hierbas y juncia (lb/A)(kg/ha)	Maíz (lb/A)(kg/ha)	Alfalfa (lb/A)(kg/ha)	Maíz (lb/A)(kg/ha)	Alfalfa (lb/A)(kg/ha)	Maíz (lb/A)(kg/ha)	Alfalfa (lb/A)(kg/ha)
5307	10 9 8	10 10 9	7	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
5328	10 9,7 9,5	10 10 9	8,7	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
5372	10 10 9	10 10 10	7	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
5374	10 9,7 9,5	10 10 9	8,7	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
5379	10 10 10	10 10 10	10	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
5456	10 7 8 7,5	10 8 7	5	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
<b>Patrones</b>								
fluometu- ron <sup>2</sup> (80% PM)	10 9 8 8	10 10 10	10	10 10 10	10 10 10	10 10 10	10 10 10	10 10 10
linuron <sup>3</sup> (50% PM)	10 10 10 10	10 10 10	8,5	8 8 8	8 8 8	8 8 8	8 8 8	8 8 8
diuron <sup>4</sup> (80% PM)	10 10 10 9,5	10 10 8	7	10 10 10	10 9 10	10 10 10	10 10 10	10 10 10

1 Valores medios de tres pruebas repetidas de control de malas hierbas y daños a los cultivos (pre-plant incorporated) utilizando una escala de 0 a 10, donde 0 es una planta completamente normal y 10 es destrucción completa.

2 3-(3'-trifluorometilfenil)-1,1-dimetilurea como 80 % PM (polvo mojable).

3 3-(3',4'-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea como 50 % PM (polvo mojable).

4 3-(3',4'-diclorofenil)-1,1-dimetilurea como 80 % PM (polvo mojable).

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

417403

TABLA IV

Ensayos herbicidas de pre-emerge

1

CONTROL DE MALAS HIERBAS<sup>1</sup>

Compues to N <sup>o</sup>	Hoja ancha (lb/A)(kg/Ha)				Hierbas y juncia (lb/A)(kg/Ha)			
	4,0 (4,48)	2,0 (2,24)	1,0 (1,12)	0,5 (0,56)	4,0 (4,48)	2,0 (2,24)	1,0 (1,12)	0,5 (0,56)
5307	10	10	9	8	10	10	9	7
5328	10	10	9,7	9,5	10	10	9	8,7
5372	10	10	10	9	10	10	10	7
5374	10	10	9,7	9,5	10	10	9	8,7
5379	10	10	10	10	10	10	10	10
5456	10	7	8	7,5	10	8	7	5
<u>Patrones</u>								
fluometu- ron <sup>2</sup> (80% PM)	10	9	8	8	10	10	10	10
linuron <sup>3</sup> (50% PM)	10	10	10	10	10	10	10	8,5
diuron <sup>4</sup> (80% PM)	10	10	10	9,5	10	10	8	7

5

10

15

20

25

30

1 Valores medios de tres pruebas repetidas de control de malas h  
corporated) utilizando una escala de 0 a 10, donde 0 es una pl  
completa.

2 3-(3'-trifluormetilfenil)-1,1-dimetilurea como 80 % PM (polvo

3 3-(3',4'-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea como 50 % PM (polv

4 3-(3',4'-diclorofenil)-1,1-dimetilurea como 80 % PM (polvo moj

En resumen, la Patente de Invención que se solicita

17403

417403



TABLA IV

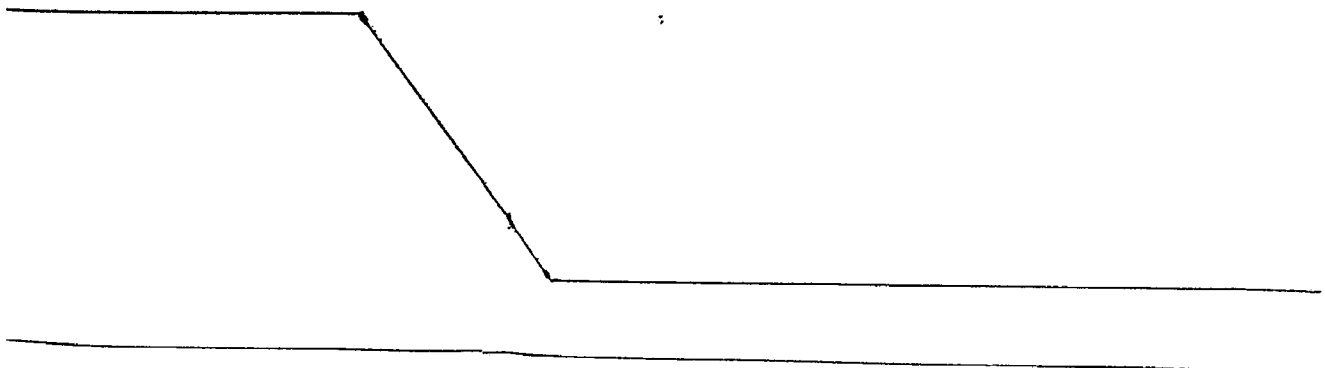
Ensayos herbicidas de pre-emergencia en el campo

	DE MALAS HIERBAS <sup>1</sup>				DAÑOS A CULTIVOS <sup>1</sup>							
	Hierbas y juncia (lb/A)(kg/Ha)				Maíz (lb/A)(kg/Ha)				Alfalfa (lb/A)(kg/Ha)			
	4,0 (4,48)	2,0 (2,24)	1,0 (1,12)	0,5 (0,56)	4,0 (4,48)	2,0 (2,24)	1,0 (1,12)	0,5 (0,56)	4,0 (4,48)	2,0 (2,24)	1,0 (1,12)	0,5 (0,56)
5	10	10	9	7	0	0	0	0	6	6	3,8	2
5	10	10	9	8,7	0	0	0	0	1	0,5	0	0
	10	10	10	7	0	0	0	0	3,6	3	0,6	0
5	10	10	9	8,7	0	0	0	0	0,7	0	0	0
	10	10	10	10	0	0	0	0	3,8	3,8	2	1,8
5	10	8	7	5	0	0	0	0	2,3	0,8	0	0
	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	10	10	10	8,5	8	8	8	8	10	10	10	10
	10	10	8	7	10	10	10	9	10	10	10	10

as repetidas de control de malas hierbas y daños a los cultivos (Pre-plant In-  
scala de 0 a 10, donde 0 es una planta completamente normal y 10 es destrucción

- 1-dimetilurea como 80 % PM (polvo mojable).
- oxi-1-metilurea como 50 % PM (polvo mojable).
- imetilurea como 80 % PM (polvo mojable).

ente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:





10 MAR 1976

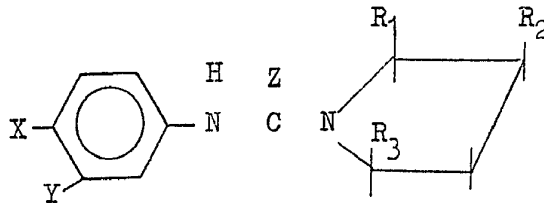
REIVINDICACIONES

417403

1

1. Un procedimiento para la preparación de carboxanilidas y tiocarboxanilidas de fórmula:

5



10

donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  están seleccionados entre el grupo formado por hidrógeno, metilo y combinaciones de los mismos, con la condición de que por lo menos un miembro sea hidrógeno; Z está seleccionada entre el grupo formado por oxígeno y azufre; X e Y están seleccionados entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, alcoxi, halometilo, ciano, nitro y combinaciones de los mismos; cuyo procedimiento consiste en preparar un cloruro de pirrolidinilcarbonilo por reacción de un compuesto de pirrolidina con fosgeno en un medio disolvente; recuperar el cloruro de pirrolidinilcarbonilo producido; hacer reaccionar este producto con una anilina sustituida o no sustituida en un medio disolvente y finalmente recuperar la pirrolidinilcarboxanilida producida deseada.

15

20

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
 UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CARBOXANILIDAS.

25

*AAA*  
 30

417403



1  
5  
10  
15  
20  
25

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diecisiete páginas mecanografiadas.

Madrid, 30 Julio 1.973  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*  
30