



In: CozC, CozD

No 419.028

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un<sup>a</sup>

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ELI LILLY AND COMPANY

RESIDENCIA: 307 East McGarty Street, INDIANAPOLIS,  
INDIANA, ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE COMPUESTOS SULFANILAMIDAS "

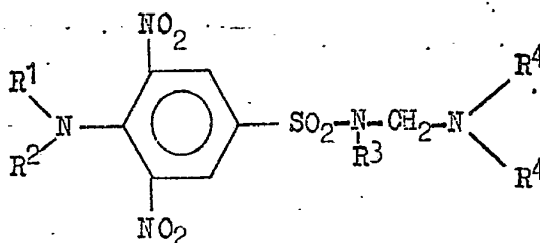
Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....



1

Esta invención se refiere a compuestos de fórmula:

5



10

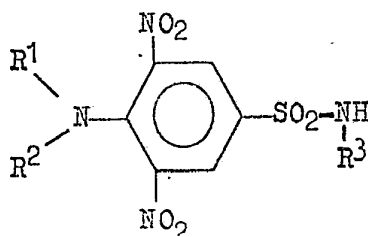
donde R<sup>1</sup> representa hidrógeno o R<sup>2</sup> y cada grupo R<sup>2</sup> independientemente representa alquilo inferior C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno inferior C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo inferior C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> o un radical de fórmula -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Y, donde n representa 0 ó 1 e Y representa metoxi, ciano, bromo o cloro, con la limitación de que los grupos representados por R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> juntos contienen de 2 a 8 átomos de carbono; R<sup>3</sup> representa hidrógeno o metilo y cada grupo R<sup>4</sup>, si se toma independientemente, representa propilo o bien ambos grupos R<sup>4</sup>, unidos, constituyen con el átomo de nitrógeno un anillo de aziridina, pirrolidina, piperidina, hexahidroazepina, morfolina o piperazina o uno de estos anillos conteniendo un sustituyente monoalquilo inferior o dialquilo inferior con un total de no más de 3 átomos de carbono.

15

20

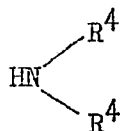
Los compuestos son típicamente sólidos cristalinos. Se preparan mediante una reacción de Mannich, empleando formaldehído, un compuesto de sulfanilamida de fórmula:

25



30

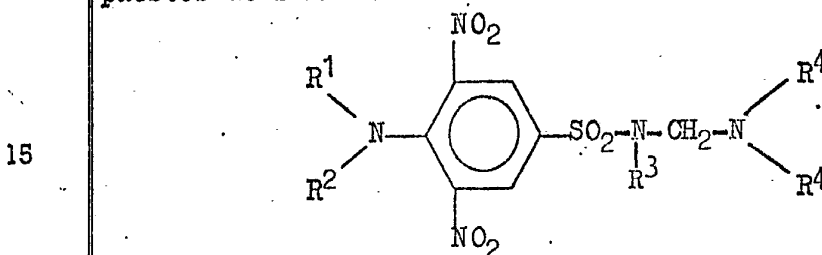
y una amina de fórmula:





1                   La reacción se lleva a cabo siguiendo los procedi-  
                      mientos habituales en la reacción de Mannich. En general, la  
                      sulfanilamida se mezcla con la amina y el formaldehído se  
                      agrega en forma de solución acuosa o de paraformaldehído. Puede  
5                   utilizarse un disolvente, por ejemplo un alcohol, pero gene-  
                      ralmente no es necesario cuando el formaldehído se emplea en  
                      forma líquida. La reacción transcurre dentro de amplios lími-  
                      tes de temperatura, por ejemplo desde la temperatura ambiente  
                      a la temperatura de reflujo. La separación y, si se desea,  
10                   la purificación se realizan por procedimientos convencionales.

                      Más específicamente, esta invención se refiere a com-  
                      puestos de fórmula:



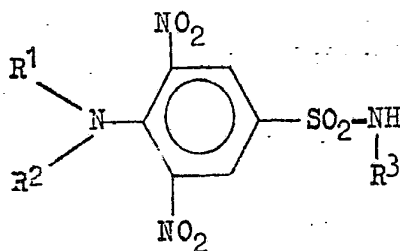
                      donde R<sup>1</sup> representa hidrógeno o R<sup>2</sup> y cada grupo R<sup>2</sup> representa  
                      independientemente alquilo inferior C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo inferior  
20                   C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo inferior C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> o un radical de fórmula  
                      -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Y, donde n representa 0 ó 1 e Y representa  
                      metoxi, ciano, bromo o cloro, con la limitación de que los  
                      grupos representados por R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> juntos contienen de 2 a 8  
                      átomos de carbono; R<sup>3</sup> representa hidrógeno o metilo y cada  
25                   grupo R<sup>4</sup>, tomado independientemente, representa propilo o bien  
                      ambos grupos R<sup>4</sup>, unidos, constituyen con el átomo de nitrógeno  
                      un anillo de aziridina, pirrolidina, piperidina, hexahidro-  
                      azepina, morfolina o piperazina o uno de estos anillos conte-  
                      niendo sustituyentes monoalquilo inferior o dialquilo infe-  
30                   rior con un total de no más de 3 átomos de carbono.



1

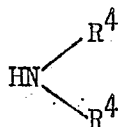
Estos compuestos se preparan haciendo reaccionar un compuesto de sulfanilamida de fórmula:

5



10

y una amina de fórmula



en presencia de formaldehído o paraformaldehído.

15

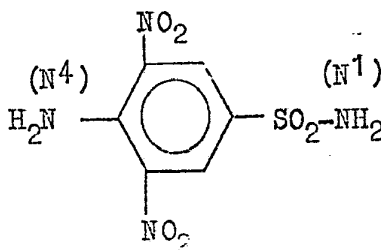
También se describe aquí una composición que comprende un agente tensoactivo y, como agente activo, los compuestos antes citados.

Esta invención también describe un método de aplicación a una parte de una planta de una cantidad inhibidora del crecimiento de un agente activo, es decir de los compuestos antes citados.

20

Los compuestos de esta invención son denominados aquí como sulfanilamidas sustituidas, siendo la estructura y la identificación de las posiciones las siguientes:

25



30

Los grupos alifáticos son de cadena lineal salvo indicación en contrario.



1 Los siguientes ejemplos ilustran esta invención y permitirán a los expertos en la técnica sintetizar todos los compuestos de la misma.

EJEMPLO 1

5 N<sup>1</sup>-Piperidinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida

Se disuelven 4,0 g (0,012 moles) de 3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida y 1,0 ml de formaldehído en etanol y se añaden 0,8 g (0,011 moles) de piperidina. La adición produce un aumento de la temperatura y la precipitación de un producto amarillo, la N<sup>1</sup>-piperidino-metil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida deseada. Se separa por filtración, se lava con agua y se recristaliza de etanol, p.f. 138-140°C.

10

Análisis calculado: C, 48,75; H, 6,59; N, 15,79

Encontrado: C, 48,04; H, 6,22; N, 15,68.

15

EJEMPLOS 2-12

Otros compuestos representativos de esta invención preparados de acuerdo con las indicaciones y agentes anteriores, son los siguientes:

20

N<sup>1</sup>-dipropilaminometil-3,4-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, p.f. 95-97°C

N<sup>1</sup>-(2,5-dimetilpirrolidinometil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, p.f. 145-147°C

N<sup>1</sup>-(2-etilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, p.f. 130-132°C

25

N<sup>1</sup>-hexahidroazepinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, p.f. 137-139°C

N<sup>1</sup>-(2,2-dimetilaziridinometil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, p.f. 124-127°C

30

N<sup>1</sup>-(3-metilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, p.f. 145-148°C

POOR QUALITY



- 1 N<sup>1</sup>-metil-N<sup>1</sup>-piperidinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, p.f. 89-91°C
- N<sup>1</sup>-morfolinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, p.f. 105-108°C
- 5 N<sup>1</sup>-(4-metil-1-piperazinilmetil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, p.f. 95-98°C
- N<sup>1</sup>-metil-N<sup>1</sup>-morfolinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, p.f. 103-106°C
- 10 N<sup>1</sup>-(4-metilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, p.f. 155-157°C.

EJEMPLOS 13-22

Otros compuestos representativos que ilustran esta invención son los siguientes:

- 15 N<sup>1</sup>-(3-metilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dimetilsulfanilamida
- N<sup>1</sup>-metil-N<sup>1</sup>-aziridinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>-metil-N<sup>4</sup>-butilsulfanilamida
- N<sup>1</sup>-piperidinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-bi(2-metoxietil)sulfanilamida
- 20 N<sup>1</sup>-morfolinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>-isopropilsulfanilamida
- N<sup>1</sup>-hexahidroazepinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dialilsulfanilamida
- N<sup>1</sup>-pirrolidinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-bi(2-cianoetil)sulfanilamida
- 25 N<sup>1</sup>-(1-piperazinilmetil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropinilsulfanilamida
- N<sup>1</sup>-aziridinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-bi(2-cloroetil)sulfanilamida
- 30 N<sup>1</sup>-(1-piperazinilmetil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-bi(3-bromopropil)sulfanilamida



1 N<sup>1</sup>-pirrolidinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dibutilsulfanilamida.

5 Los compuestos de esta invención se adaptan para ser empleados como herbicidas. Los compuestos pueden ser utilizados para ejercer una amplia acción herbicida; por lo tanto, en su sentido más amplio, esta invención se dirige a un método que consiste en aplicar a una parte de una planta, que puede ser los tallos, hojas, flores, frutos, raíces o semillas u otras unidades reproductoras similares de la planta, una cantidad inhibidora del crecimiento de uno de los compuestos de esta invención. Sin embargo, los compuestos también pueden ser utilizados para aprovechar unas trayectorias selectivas de actividad herbicida.

10 No es un factor crítico en la práctica de esta invención la destrucción completa de la vegetación indeseable, ya que resulta también adecuada si simplemente se inhibe el crecimiento de la vegetación no deseada. Especialmente cuando se busca una acción selectiva, es adecuada una inhibición próxima a la destrucción real, en particular cuando se combina con condiciones naturales como humedad limitada y similares que afectan más adversamente a la vegetación selectivamente inhibida que a la planta cultivada.

15 Los compuestos de esta invención son adecuados para una amplia variedad de aplicaciones herbicidas. Así, por ejemplo, a proporciones que producen la acción selectiva de los compuestos, proporciones que serán definidas con más detalle más adelante, los compuestos pueden ser utilizados como herbicidas selectivos en plantas cultivadas como, por ejemplo, algodón, maíz, sorgo, soja y similares. En estos casos, la aplicación puede realizarse como aplicación de pre-emergencia tanto a la planta cultivada como a la maleza o



1           preferiblemente mediante una técnica de aplicación por pul-  
verización dirigida, después de haber brotado la planta cul-  
tivada pero antes o después de la salida de las malas hier-  
bas. En otra aplicación, los compuestos pueden ser utiliza-  
5           dos para obtener una amplia acción herbicida sobre terrenos  
no cultivados, entre los que se incluyen las fajas intermi-  
tentemente no cultivadas de los cultivos rotatorios. Para  
este uso sobre los llamados barbechos la aplicación puede  
realizarse en primavera para suprimir el crecimiento vegeta-  
10           tivo hasta el otoño o después de la siembra de primavera o  
en el otoño para suprimir el crecimiento vegetativo hasta la  
siembra de la primavera o del siguiente otoño.

          Además, en otra aplicación, estos compuestos pueden  
ser utilizados para controlar las malas hierbas en las plan-  
15           taciones de árboles, como las diversas plantaciones de cí-  
tricos. Asimismo, los compuestos pueden ser utilizados para  
aplicaciones al césped. Además de las realizaciones terres-  
tres anteriores, estos compuestos también pueden ser utiliza-  
dos como herbicidas acuáticos.

20           Esta invención en cualquiera de sus numerosas realiza-  
ciones puede ser puesta en práctica algunas veces con los  
compuestos sin modificar; sin embargo, para obtener buenos  
resultados generalmente es necesario que el compuesto se em-  
plee en forma modificada, es decir, como un componente de una  
25           composición formulada para producir los efectos inhibidores  
del crecimiento de las plantas. Así, por ejemplo, el agente  
activo puede mezclarse con agua u otro líquido o líquidos,  
preferiblemente mediante el uso de un agente tensoactivo. El  
agente activo también puede incorporarse a un sólido finamen-  
30           te dividido, que puede ser una sustancia tensoactiva, para



1 formar un polvo mojable que posteriormente se puede disper-  
sar en agua o en otro líquido o incorporar como parte de un  
polvo fino que será aplicado directamente. Otros métodos de  
formulación son conocidos en la técnica y pueden ser emplea-  
5 dos para llevar a cabo esta invención.

En la puesta en práctica del nuevo método de este  
invento, la cantidad exacta del agente activo empleado no es  
crítica y variará según el tipo de efecto inhibitor del cre-  
cimiento deseado, la identidad de las plantas de que se trate,  
10 el agente activo particular utilizado, las condiciones atmos-  
féricas y similares. En general, se obtiene un amplio efec-  
to inhibitor del crecimiento con proporciones de unas 8 a 20  
libras o más de agente activo por acre (8,96 a 22,4 kg/Ha) y  
estas proporciones son adecuadas y eficaces para controlar  
15 el crecimiento vegetativo en los barbechos. Cuando se desea  
obtener un efecto inhibitor del crecimiento selectivo sobre  
malas hierbas en zonas que contienen plantas cultivadas como  
maíz, soja y algodón, generalmente se obtienen buenos resul-  
tados con unas proporciones de 0,25 a 8 libras/acre (0,28 a  
20 8,96 kg/Ha). Cuando en la forma típica de operación, el agen-  
te activo se emplea como composición que comprende el agen-  
te, la concentración exacta del agente activo en la composi-  
ción no es crítica, siempre que la concentración y la canti-  
dad total de preparado empleado sean adecuadas para propor-  
25 cionar la cantidad apropiada de agente activo por unidad de  
superficie. En general, se obtienen buenos resultados cuando  
se emplean preparados que contienen el agente activo a una  
concentración de 0,5 a 10 % ó más, en el caso de un preparado  
líquido y a una concentración de 1,0 a 5,0 % ó más en el ca-  
30 so de un polvo fino, un polvo mojable, gránulos o similares.



1 Pueden obtenerse preparados más concentrados que con frecuen-  
cia se prefieren porque pueden servir, según la aplicación  
particular considerada y la concentración particular, tanto  
5 como preparado concentrado para facilitar el transporte,  
almacenamiento, etc., como composición de tratamiento final.  
Así, por ejemplo, con frecuencia los preparados contienen  
preferiblemente un agente tensoactivo y el agente activo de  
esta invención, encontrándose presente este último en una  
10 proporción de 0,5 a 99,5 % en peso; o un sólido inerte y fi-  
namente dividido y el agente activo de esta invención, en-  
contrándose presente este último en una proporción de 1,0 a  
99,0 % en peso. Estos preparados, como ya se ha dicho, pueden  
emplearse directamente en ciertas aplicaciones pero también  
15 pueden ser diluidos y posteriormente empleados en otras mu-  
chas aplicaciones.

Las composiciones líquidas que contienen la cantidad  
deseada de agente activo se preparan disolviendo la sustancia  
20 en un líquido, con o sin ayuda de un agente dispersante ten-  
soactivo tal como un agente emulgente iónico o no iónico. Los  
líquidos adecuados son los aceites pulverizables agrícolas y  
los destilados de petróleo tales como combustible diesel,  
queroseno, fuel-oil, naftas y disolvente Stoddard. La elec-  
ción del agente dispersante y emulgente y la cantidad del  
25 mismo empleada viene determinada por la naturaleza de la  
composición y por la capacidad del agente para facilitar la  
dispersión del agente activo en el vehículo para producir la  
composición deseada. Los agentes dispersantes y emulgentes que  
30 pueden emplearse en las composiciones comprenden los produc-  
tos de condensación de óxidos de alquileo con fenoles y  
ácidos orgánicos, alquilarilsulfonatos, derivados polioxi-



1 alquilénicos o ésteres de sorbitano, complejos de éteres y  
alcoholes y similares. Los agentes tensoactivos representa-  
tivos que son adecuadamente empleados para poner en prácti-  
ca esta invención están identificados en las patentes estado-  
5 unidenses 3.095.299, segunda columna, líneas 25-36,  
2.655.447, columna 5 y 2.412.510, columnas 4 y 5.

En la preparación de composiciones en polvo fino, el  
ingrediente activo se dispersa íntimamente en un sólido fina-  
mente dividido como arcilla, talco, greda, yeso, piedra ca-  
10 liza, finos de vermiculita, perlita y similares. En un méto-  
do para conseguir esta dispersión, el vehículo finamente divi-  
dido se mezcla mecánicamente o se muele con el agente activo.

Andlogamente, pueden prepararse composiciones en pol-  
vo fino conteniendo los compuestos tóxicos empleando diver-  
15 sos agentes dispersantes sólidos tensoactivos como bentonita,  
tierra de Fuller, atapulgita y otras arcillas. Según las pro-  
porciones de los ingredientes, estas composiciones en polvo  
fino pueden emplearse como concentrados y posteriormente di-  
luirse con agentes dispersantes tensoactivos sólidos adicio-  
20 nales o con greda, talco o yeso y similares, para obtener la  
cantidad deseada de ingrediente activo en una composición  
adecuada para su empleo en la supresión del crecimiento de  
las plantas. Asimismo, estas composiciones en polvo fino pue-  
den ser dispersadas en agua, con o sin ayuda de un agente  
25 dispersante, para formar mezclas pulverizables. Los prepara-  
dos que contienen este agente activo con frecuencia son ven-  
tajosamente modificados por incorporación a los mismos de una  
cantidad efectiva de un agente tensoactivo que facilita la  
dispersión y extensión del preparado sobre las superficies  
30 foliares de las plantas y la incorporación del preparado por



1 la planta.

5 De acuerdo con esta invención, el agente activo puede ser dispersado en el terreno o en otro medio de crecimiento por cualquier método conveniente. Las aplicaciones pueden realizarse mezclando simplemente con el medio, aplicando a la superficie del terreno y después cavando o arando a disco la tierra hasta la profundidad deseada o empleando un vehículo líquido para conseguir la penetración y la impregnación. La aplicación de las composiciones pulverizables y en polvo fino a la superficie del terreno, a las partes de la planta o sobre las superficies de cultivo de las plantas, puede realizarse por métodos convencionales, v.g. mediante espolvoreadores mecánicos, rociadores mecánicos y manuales y rociadores de polvos, ya sea superficialmente o desde el aire.

15 En otro método, la distribución del agente activo sobre el terreno puede realizarse introduciendo el agente en el agua empleada para regar la tierra. En estos procedimientos, la cantidad de agua varía con la porosidad y la capacidad de retención de agua del terreno para obtener la profundidad deseada de distribución del agente.

20 Además, este método también comprende el empleo de una composición en aerosol que contiene uno o más de estos agentes activos como compuesto activo. Esta composición se prepara por métodos convencionales según los cuales el agente se dispersa en un disolvente y la dispersión resultante se mezcla con un propelente en estado líquido. Variables tales como el agente particular a emplear y la naturaleza de la vegetación que ha de ser tratada determinarán la conveniencia del disolvente y la concentración del agente.

30



EJEMPLO 23

1 La formulación de los compuestos de este invento pa-  
ra realizar la evaluación herbicida, cuyos resultados se dan  
más adelante, se realizó de acuerdo con procedimientos con-  
5 vencionales. El compuesto a evaluar fue inicialmente suspen-  
dido en una solución 1:1 de acetona/etanol de una mezcla de  
agentes emulsionantes sulfónicos no iónicos. Después la sus-  
pensión se diluyó con una solución acuosa de la misma mezcla  
de agentes para obtener la composición de tratamiento defini-  
10 tiva; esta composición contenía 4,15 % de cada uno de los di-  
solventes acetona y etanol, 1000 ppm de la mezcla de agentes  
emulsionantes y los respectivos compuestos en proporciones  
adecuadas para conseguir el número deseado de libras por  
acre. En el caso de algunas proporciones más bajas, la formu-  
15 lación así obtenida se diluyó de nuevo con agua conteniendo  
1000 ppm de la mezcla de agentes emulgentes, solamente, re-  
duciendo así también la concentración del etanol y de la  
acetona.

EJEMPLOS 24-35

20 Algunos de los compuestos de esta invención fueron  
evaluados en una aplicación de pre-emergencia a diversas es-  
pecies de plantas. En esta evaluación, se preparó un terreno  
constituido por una parte de arena de obra y una parte de  
tierra vegetal desmenuzada y mezcladas en una mezcladora de  
25 cemento. En una bandeja galvanizada de 21,5 x 31,5 cm se dis-  
puso 1 galón (3,78 dm<sup>3</sup>) de esta tierra y se allanó con un  
cepillo de carpintero hasta nivelarla. Se utilizó un marca-  
dor de tres hileras para trazar unos surcos de 2,5 cm de pro-  
fundidad en dos quintos aproximadamente de la bandeja. En es-  
30



1       tos surcos se colocaron unas semillas constituidas por cua-  
tro granos de maíz, cinco semillas de algodón y cinco semi-  
llas de soja. Sobre la tierra restante se colocó una planti-  
5       lla de cuatro hileras y se sembró el número aproximado indi-  
cado de cada una de las siguientes semillas, a razón de una  
especie en cada sección: almorejo (mijo), 80-100 semillas;  
abutilón (40-50 semillas); anserina (150-250 semillas) y pa-  
10       ta de gallina grande (100-150 semillas). Se agrega tierra  
suficiente para cubrir toda la bandeja. De esta forma, las  
semillas de las malas hierbas se cubren hasta una profundi-  
dad de unos 6 mm y las semillas cultivables se cubren hasta  
una profundidad de unos 3 cm.

15       Para determinar el efecto de la composición como her-  
bidas de pre-emergencia, se prepara una bandeja como antes,  
y el mismo día de la siembra o al siguiente se introduce en  
una cámara provista de una mesa giratoria y un aspirador de  
aire. Una composición herbicida que contiene el compuesto de  
20       ensayo, preparada como se ha descrito en el ejemplo anterior,  
se aplica a la bandeja con un atomizador modificado DeVilbiss  
conectado a una fuente de aire. A cada bandeja se aplicaron  
12,5 ml de la composición de ensayo, bien el día de la siem-  
bra o al día siguiente. La clasificación de los daños y las  
observaciones en cuanto al tipo de daño causado se realizaron  
25       11 ó 12 días después del tratamiento. La escala de clasifica-  
ción de los daños empleada fue la siguiente:

- 0 - ningún daño
- 1 - ligero daño
- 2 - daño moderado
- 3 - daño intenso
- 30       4 - muerte



1

Quando se realizaron más de una determinación a una proporción dada, se calculó el valor medio para la clasificación de los daños.

5

En la siguiente tabla, que contiene los resultados de la evaluación, la columna 1 da el nombre del compuesto ensayado; la columna 2, la proporción de aplicación del compuesto a la bandeja experimental en libras por acre (kg/Ha) y en las restantes columnas, el daño causado a las semillas o a las plantitas particulares, medido de acuerdo con la escala antes citada.

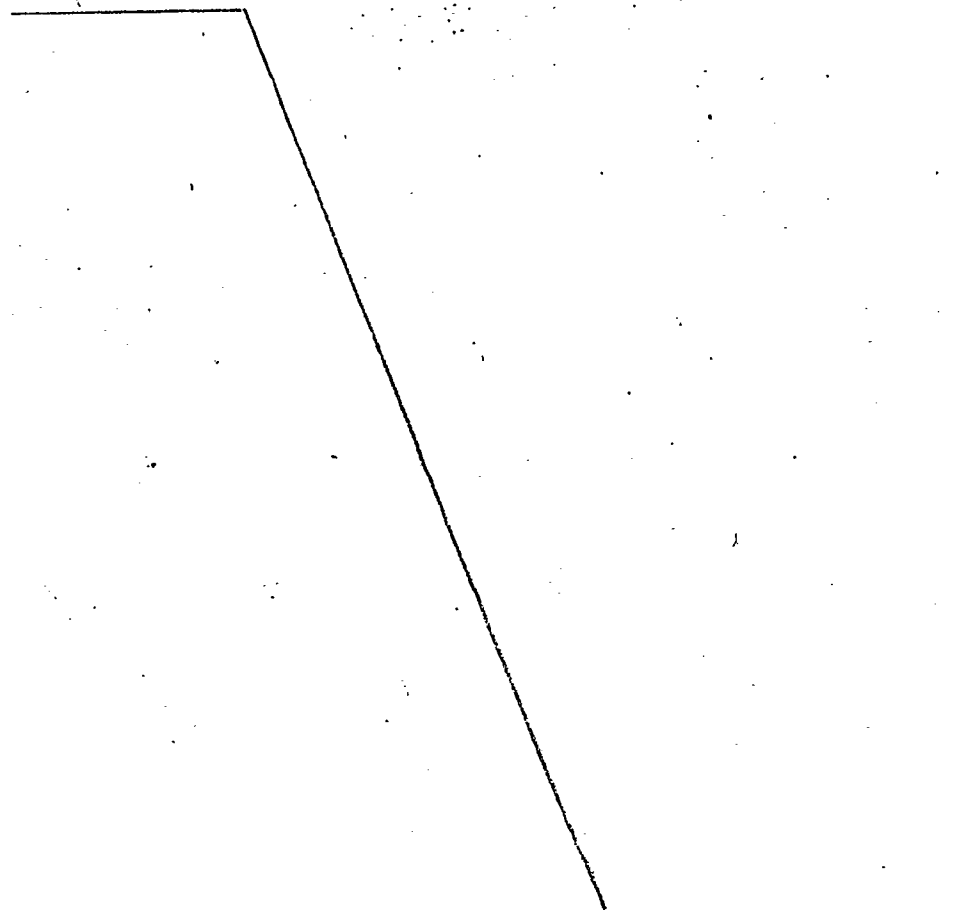
10

15

20

25

30





16-R  
5

TABLA I

Clasificación de los daños producidos por un tratamiento de pre-emergencia

Compuesto	Libras/acre (kg/Ha)	Maíz	Algodón	Soja	Peta de gallina	Anserina	Almorejo	Abutilón
R <sup>1</sup> -Dipropilaminometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48) 2 (2,24)	2 0 0	2 0 0	3 0 0	4 3 3	4 3 3	4 3 3	- - -
N <sup>1</sup> -(2,5-Dimetilpirrolidino metil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48) 2 (2,24)	2 0 1	1 0 0	2 0 0,5	4 3 3,5	4 4 2,5	3 3 3	- 3 2,5
N <sup>1</sup> -(2-Etilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48) 2 (2,24)	1 0 0,5	3 0 0	3 0 1	4 3 3,5	4 2 2,5	4 3 2,5	- 2 2
N <sup>1</sup> -Hexahidroazepinometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48) 2 (2,24)	0 2 0,5	1 1 1	2 - 0	4 3 3,5	4 4 3	3 4 3	3 3 1,5
N <sup>1</sup> -(2,2-Dimetilaziridinometil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48)	1 2	1 1	1 2	3 4	3 2	3 3	3 2
N <sup>1</sup> -(3-Metilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48)	0 1	0 0	2 2	3 4	4 3	3 3	3 2
N <sup>1</sup> -Piperidinometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48) 2 (2,24) 1 (1,12) 0,5 (0,56)	1 3 0,5 0,3 0	2 2 1 0,3 0	3 3 1 0,7 0	4 4 4 4 2,5	4 3 3 2,7 2	3 4 3 3 2,5	- - - 1 1
N <sup>1</sup> -Metil-N <sup>1</sup> -piperidinometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48) 2 (2,24)	0 0 0	0 0 0	0 0 0	3 3 3	2 1 1,5	3 3 2,5	- - -
N <sup>1</sup> -Morfolinometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48) 2 (2,24)	1 2 2	2 2 0	1 2 0	4 4 4	4 3 2	3 4 3	- - -
N <sup>1</sup> -(4-Metil-1-piperazinilmetil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48) 2 (2,24)	2 2 0,5	2 2 1	2 1 1	4 4 3	4 3 2,5	4 3 2,5	- - -
N <sup>1</sup> -Metil-N <sup>1</sup> -morfolinometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48) 2 (2,24)	1 0 0	0 0 0	0 1 1	4 4 5	3 2 2	3 3 3	- - -
N <sup>1</sup> -(4-Metilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -di-propilsulfanilamida	8 (8,96) 4 (4,48) 2 (2,24)	0 2 0,5	1 1 0	3 0 0	3 3 3,5	3 4 2,5	3 3 3,5	3 3 3

TABLA I

Clasificación de los daños producidos por un tratamiento

	Compuesto	Libras/acre (kg/Ha)	Maíz	Algodón	Soja	Pata gal.
5	R <sup>1</sup> -Dipropilaminometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	2	2	3	
		4 (4,48)	0	0	0	
		2 (2,24)	0	0	0	
	N <sup>1</sup> -(2,5-Dimetilpirrolidino metil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	2	1	2	
		4 (4,48)	0	0	0	
		2 (2,24)	1	0	0,5	
10	N <sup>1</sup> -(2-Etilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	1	3	3	
		4 (4,48)	0	0	0	
		2 (2,24)	0,5	0	1	
	N <sup>1</sup> -Hexahidroazepinometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	0	1	2	
		4 (4,48)	2	1	-	
		2 (2,24)	0,5	1	0	
	N <sup>1</sup> -(2,2-Dimetilaziridinometil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	1	1	1	
		4 (4,48)	2	1	2	
15	N <sup>1</sup> -(3-Metilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	0	0	2	
		4 (4,48)	1	0	2	
	N <sup>1</sup> -Piperidinometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	1	2	3	
		4 (4,48)	3	2	3	
		2 (2,24)	0,5	1	1	
		1 (1,12)	0,3	0,3	0,7	
		0,5 (0,56)	0	0	0	
20	N <sup>1</sup> -Metil-N <sup>1</sup> -piperidinometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	0	0	0	
		4 (4,48)	0	0	0	
		2 (2,24)	0	0	0	
	N <sup>1</sup> -Morfolinometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	1	2	1	
		4 (4,48)	2	2	2	
		2 (2,24)	2	0	0	
25	N <sup>1</sup> -(4-Metil-1-piperazinilmetil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	2	0	2	
		4 (4,48)	2	2	1	
		2 (2,24)	0,5	1	1	
	N <sup>1</sup> -Metil-N <sup>1</sup> -morfolinometil-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	1	0	0	
		4 (4,48)	0	0	1	
		2 (2,24)	0	0	1	
	N <sup>1</sup> -(4-Metilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -dipropilsulfanilamida	8 (8,96)	0	-	-	
		4 (4,48)	2	1	2	
		2 (2,24)	0,5	0	0	

16-Bi

75

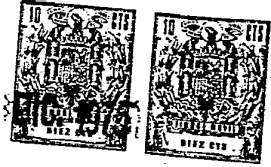


TABLA I

los daños producidos por un tratamiento de pre-emergencia

<u>s/acre</u> <u>Ha)</u>	<u>Maíz</u>	<u>Algodón</u>	<u>Soja</u>	<u>Pata de</u> <u>gallina</u>	<u>Anserina</u>	<u>Almorejo</u>	<u>Abutilón</u>
8,96)	2	2	3	4	4	4	-
4,48)	0	0	0	3	3	3	-
2,24)	0	0	0	3	3	3	-
8,96)	2	1	2	4	4	3	-
4,48)	0	0	0	3	4	3	3
2,24)	1	0	0,5	3,5	2,5	3	2,5
8,96)	1	3	3	4	4	4	-
4,48)	0	0	0	3	2	3	2
2,24)	0,5	0	1	3,5	2,5	2,5	2
8,96)	0	1	2	4	4	3	3
4,48)	2	1	-	3	4	4	3
2,24)	0,5	1	0	3,5	3	3	1,5
8,96)	1	1	1	3	3	3	3
4,48)	2	1	2	4	2	3	2
8,96)	0	0	2	3	4	3	3
4,48)	1	0	2	4	3	3	2
8,96)	1	2	3	4	4	3	-
4,48)	3	2	3	4	3	4	-
2,24)	0,5	1	1	4	3	3	-
1,12)	0,3	0,3	0,7	3	2,7	3	1
0,56)	0	0	0	2,5	2	2,5	1
8,96)	0	0	0	3	2	3	-
4,48)	0	0	0	3	1,5	3	-
2,24)	0	0	0	3	1,5	2,5	-
8,96)	1	2	1	4	4	3	-
4,48)	2	2	2	4	3	4	-
2,24)	2	0	0	4	2	3	-
8,96)	2	0	2	4	4	4	-
4,48)	2	2	1	4	3	3	-
2,24)	0,5	1	1	3	2,5	2,5	-
8,96)	1	0	0	4	3	3	-
4,48)	0	0	1	4	2	3	-
2,24)	0	0	1	3	2	3	-
8,96)	0	-	-	3	3	3	3
4,48)	2	1	2	3	4	3	3
2,24)	0,5	0	0	3,5	2,5	3,5	3



EJEMPLO 35A

Se evaluó la 3,5-dinitro-N<sup>1</sup>-piperidinometil-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida en ensayos en campo para el control de las malas hierbas en el trigo.

El compuesto se formuló en un preparado líquido por procedimientos convencionales y se pulverizó sobre la superficie de un campo. En una parte del ensayo, la aplicación se realizó a la superficie sin incorporación y en otra parte del ensayo, el compuesto fue incorporado al terreno. En ambas partes, se sembró después trigo de la variedad Gatcher. Sin embargo, las infestaciones por malas hierbas fueron solamente las naturales. También se mantuvieron unas parcelas de control. Se realizaron tres pruebas repetidas por tratamiento o control. Las evaluaciones del control de las malas hierbas se realizaron aproximadamente un mes después del tratamiento y siembra y de nuevo al cabo de dos meses y medio después del tratamiento y siembra. También se clasificó la emergencia del trigo. Las lecturas de la emergencia del trigo se realizaron basándose en un valor del 100 % para la emergencia en las parcelas de control y el control de la pata de gallina se evaluó en una escala porcentual de 0 % = control nulo a 100 % = control completo de la mala hierba. Los resultados fueron los indicados en la siguiente tabla.

Proporción (kg/Ha)	Clasificación de la emergencia del trigo	Control de la pata de gallina	
		1 mes	2,5 meses
1 IAS	100	68	56
2 "	95	97	90
3 "	70	95	90
1 AS	100	96	88
2 "	100	93	90
3 "	100	95	90

IAS = Incorporado antes de la siembra  
AS = Aplicado a la superficie.



1

EJEMPLO 35B

La 3,5-dinitro-N<sup>1</sup>-piperidinometil-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida también fue evaluada en ensayos en campo para el control de las malas hierbas en la soja.

5

La evaluación se realizó por los mismos procedimientos indicados en el ejemplo anterior, a excepción de que la aplicación del compuesto se realizó solamente en la superficie y las evaluaciones del control de las malas hierbas se

10

realizaron al cabo de 1 y 4 meses aproximadamente después de la siembra y el tratamiento. También se realizaron unas clasificaciones apropiadas de la emergencia de la soja sobre la misma escala que en el caso anterior, de los daños al cultivo

15

sobre una escala de 0 a 10 donde 0 = daño nulo y 10 = muerte; y una clasificación de la vegetación cultivada basada en un 100 % para la vegetación de la parcela de control. Los resultados de las evaluaciones fueron los indicados en la siguiente tabla.

20

Proporción (kg/Ha)	Clasificación del control de la maleza				Clasificación de la planta cultivada		
	Herbácea <sup>1</sup>		De hoja ancha <sup>2</sup>		Emergen- cia	Danos al cultivo	Vegeta- ción
	1 mes	4 meses	1 mes	4 meses	1 mes	1 mes	2 semanas
1	66	80	46	33	100	0	96
2	90	91	66	70	100	0	118
3	93	91	81	76	100	0	117

25

1 Cenchrus, Eleusine, Digitaria, etc.

2 Bidens, Acanthospermum, etc.

EJEMPLO 35C

30

También se evaluó la 3,5-dinitro-N<sup>1</sup>-piperidinometil-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida en ensayos en campo para el con-



1 trol de las malas hierbas en el algodón.

Las evaluaciones se realizaron por los mismos procedimientos indicados en el ejemplo anterior, realizándose la aplicación del compuesto a la superficie sin incorporación al terreno. Los resultados de las evaluaciones fueron los indicados en la siguiente tabla.

Propor- ción (kg/Ha)	Clasificación del control de la maleza				Clasificación de la planta cultivada			
	Herbácea <sup>1</sup>		De hoja ancha <sup>2</sup>		Emergen- cia	Daños al cultivo	Vegeta- ción	
	1 mes	4 meses	1 mes	4 meses	1 mes	1 mes	2 <sup>a</sup> sema- nas	
10	1	66	80	46	33	100	0	126
	2	90	91	66	70	96	0	118
	3	93	91	81	76	98	0	84

15 <sup>1</sup> Cenchrus, Eleusine, Digitaria, etc.

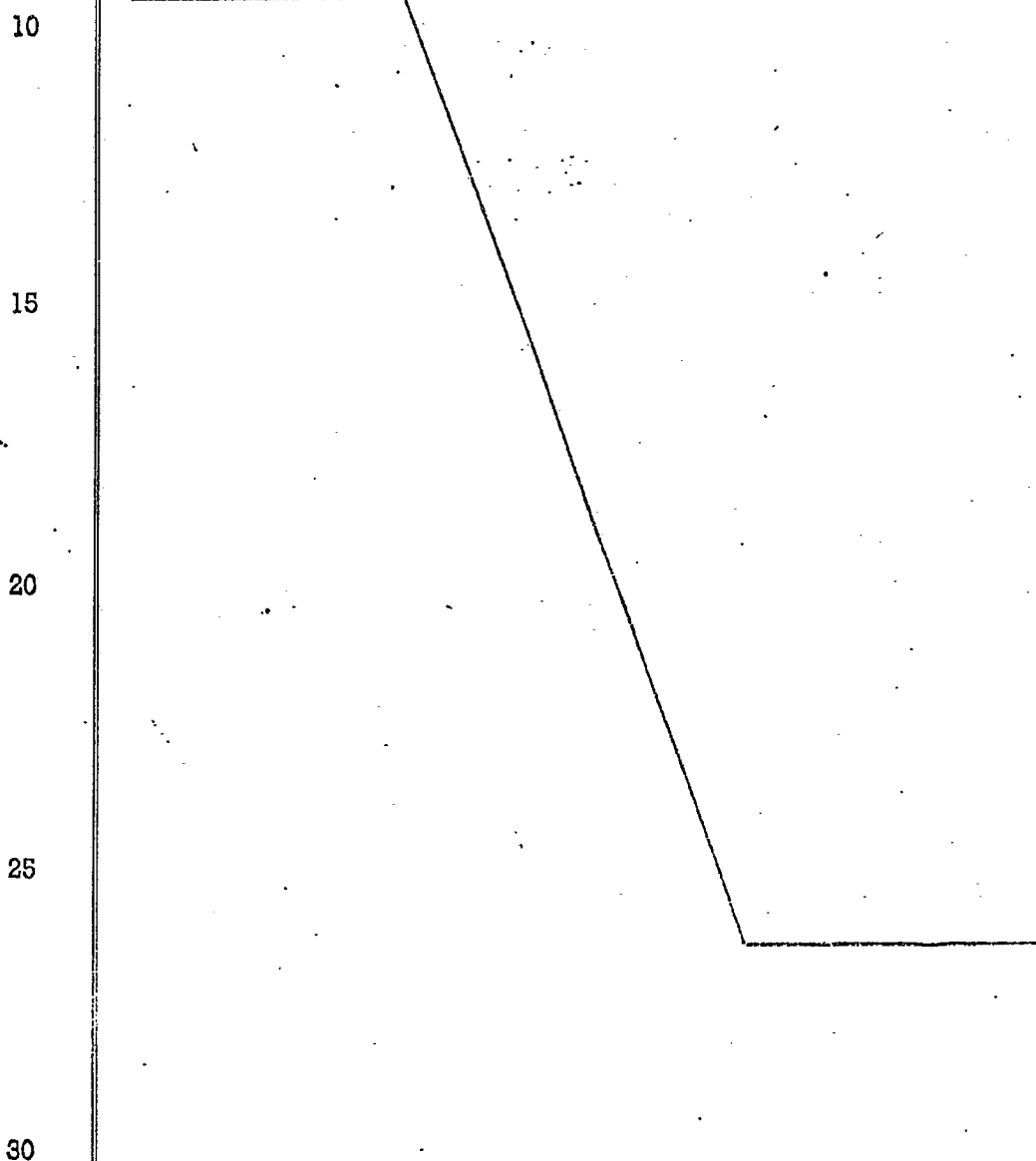
<sup>2</sup> Bidens, Anthospermum, etc.

EJEMPLO 35D

La 3,5-dinitro-N<sup>1</sup>-piperidinometil-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida se ensayó también en el control de las malas hierbas en la soja, pero esta vez contra malas hierbas específicas sembradas a propósito. La aplicación del compuesto se realizó a la superficie del terreno, sin incorporarlo al mismo. Las clasificaciones del control de las malas hierbas se realizaron 3 semanas después de la siembra y aplicación del compuesto. Los daños causados al cultivo se clasificaron a los 17, 27 ó 37 días después de la siembra y aplicación del compuesto. La clasificación de la vegetación se realizó a los 13 días y de nuevo a los 37 días después de sembrar y aplicar el compuesto. Los daños causados en las raíces y la fragilidad de los tallos también se evaluaron al final del



1 experimento. Las escalas fueron las empleadas en los ejemplos anteriores; los daños a las raíces y la fragilidad de los tallos se clasificaron en una escala de 0 a 10, siendo 0 = ningún daño o tallo normal y 10 = muerte o fragilidad extrema. Los resultados son los indicados en la siguiente tabla.





1	Porcentaje de control de las malas hierbas						Clasificación de los daños al cultivo			Clasificación de la vegetación		Daño de las raíces - tallo	Fragilidad del tallo			
	Abuti lón	Hierba talpera	Ipo- mea	Verdo laga.	Anise rina	Ses- benia	Sida es pinosa	Sola no	Almore- jo	17 días	27 días			37 días	13 días	37 días
1 (1,12)	17	0	0	63	90	0	50	30	73	0	0	0	117	121	1	0
2 (2,24)	0	0	7	97	94	0	52	63	93	0,6	0,6	0,6	160	195	1,3	0
3 (3,36)	33	0	0	93	100	0	86	63	96	1	1,3	0	117	108	2,3	1,3

**EJEMPLO 35E**

La 3,5-dinitro-N<sup>1</sup>-piperidinometil-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfamida fue ensayada de nuevo para el control de las malas hierbas en la soja; como se indica en el ejemplo anterior, con la excepción de que el compuesto se incorporó al terreno después de su aplicación. Los resultados son los siguientes:

15	Porcentaje de control de las malas hierbas						Clasificación de los daños al cultivo			Clasificación de la vegetación		Daño de las raíces - tallo	Fragilidad del tallo			
	Abuti lón	Hierba talpera	Ipo- mea.	Verdo laga.	Anise rina	Ses- benia	Sida es pinosa	Sola no	Almore- jo	17 días	27 días			37 días	13 días	37 días
1 (1,12)	88	0	81	100	100	0	93	96	96	1,6	1	0,6	86	81	3,6	2,6
2	93	85	92	100	100	41	97	96	100	4,3	6,0	5,3	112	86	5,0	0
3	100	91	96	100	100	94	97	97	100	6,3	7,0	8,0	72	33	6,0	0

20

25

30

Porcentaje de control de las malas hierbas

Propor- ción lb/A(kg/Ha)	Abuti- lón	Hierba talpera	Ipo- mea	Verdo laga.	Anse- rina	Ses- bania	Sida es pinosa	Sola no	Almcre- jo(mijo)
1 (1,12)	17	0	0	63	90	0	50	30	73
2 (2,24)	0	0	7	97	94	0	52	63	93
3 (3,36)	33	0	0	93	100	0	86	63	96

EJEMPLO 35E

La 3,5-dinitro-N<sup>1</sup>-piperidinometil-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida las malas hierbas en la soja; como se indica en el ejemplo anterior, se incorporó al terreno después de su aplicación. Los resultados son los sig

Porcentaje de control de las malas hierbas

Propor- ción lb/A(kg/Ha)	Abuti- lón	Hierba talpera	Ipo- mea.	Verdo laga.	Anse- rina	Ses- bania	Sida es pinosa	Sola no	Almcre- jo(mijo)
1 (1,12)	88	0	81	100	100	0	93	96	96
2	93	85	92	100	100	41	97	96	100
3	100	91	96	100	100	94	97	97	100

15

20

25

30



Control de las malas hierbas						Clasificación de los daños al cultivo			Clasificación de la vegetación		Daño de las raíces	Fragilidad del tallo
Porcentaje	Anse- rina	Ses- bania	Sida es pinosa	Sola no	Almore- jo (mijo)	17 días	27 días	37 días	13 días	37 días		
90	0	50	30	73	0	0	0	117	121	1	0	
94	0	52	63	93	0,6	0,6	0,6	160	195	1,3	0	
100	0	86	63	96	1	1,3	0	117	108	2,3	1,3	

EJEMPLO 35E

...dinometil-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida fue ensayada de nuevo para el control de ...  
 ... se indica en el ejemplo anterior, con la excepción de que el compuesto se in-  
 ... aplicación. Los resultados son los siguientes:

Control de las malas hierbas						Clasificación de los daños al cultivo			Clasificación de la vegetación		Daño de las raíces	Fragilidad del tallo
Porcentaje	Anse- rina	Ses- bania	Sida es pinosa	Sola no	Almore- jo (mijo)	17 días	27 días	37 días	13 días	37 días		
100	0	93	96	96	1,6	1	0,6	86	81	3,6	2,6	
100	41	97	96	100	4,3	6,0	5,3	112	86	5,0	0	
100	94	97	97	100	6,3	7,0	8,0	72	33	6,0	0	



EJEMPLOS 36-45

1 Se obtuvieron unos resultados prácticamente iguales a los indicados en los anteriores ejemplos 24 a 35 cuando se evaluaron los siguientes compuestos también representativos de esta invención.

5 N<sup>1</sup>-(3-metilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dimetilsulfanilamida

N<sup>1</sup>-metil-N<sup>1</sup>-aziridinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>-metil-N<sup>4</sup>-butilsulfanilamida

10 N<sup>1</sup>-piperidinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-bi-(2-metoxietil)sulfanilamida

N<sup>1</sup>-morfolinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>-isopropilsulfanilamida

N<sup>1</sup>-hexahidroazepinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dialilsulfanilamida

15 N<sup>1</sup>-pirrolidinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-bi(2-cianoetil)sulfanilamida

N<sup>1</sup>-(1-piperazinilmetil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropinilsulfanilamida

20 N<sup>1</sup>-aziridinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-bi-(2-cloroetil)sulfanilamida

N<sup>1</sup>-(1-piperazinilmetil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-bi-(3-bromopropil)sulfanilamida

N<sup>1</sup>-pirrolidinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dibutilsulfanilamida.

25 Se obtienen resultados satisfactorios cuando el agente activo de esta invención, o una composición que contenga dicho agente activo, se combina con otros productos agrícolas destinados a la aplicación a las plantas, partes de las plantas o sus habitats. Estos materiales son los fertilizantes, fungicidas, nematocidas, insecticidas, otros herbicidas,

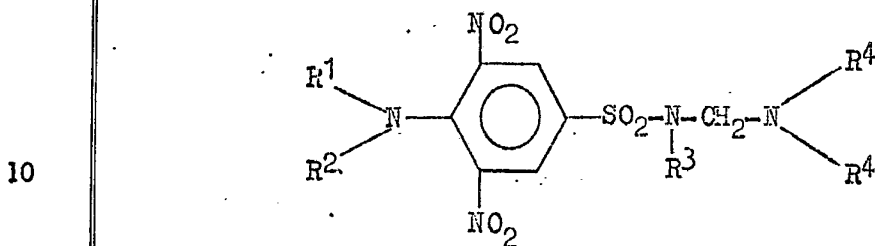
30

1 agentes acondicionadores del terreno y similares.

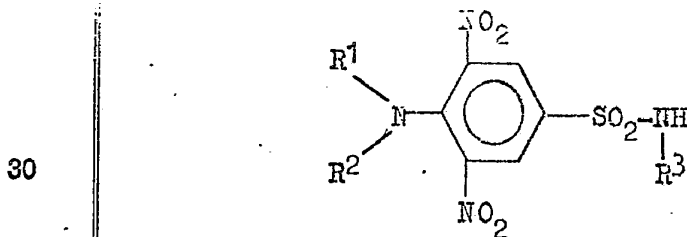
En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-  
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

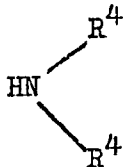
5 1. Un procedimiento para la preparación de com-  
puestos sulfanilamidas de fórmula:



15 donde R<sup>1</sup> representa hidrógeno o R<sup>2</sup> y cada grupo R<sup>2</sup> independen-  
dientemente representa alquilo inferior C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo in-  
ferior C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo inferior C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> o un radical de fór-  
mula -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Y, donde n representa 0 ó 1 e Y repre-  
senta metoxi, ciano, bromo o cloro, con la limitación de que  
20 los grupos representados por R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> unidos contienen de 2 a  
8 átomos de carbono, ambos inclusive; y R<sup>3</sup> representa hidró-  
geno o metilo y cada grupo R<sup>4</sup>, tomado independientemente re-  
presenta propilo o ambos grupos R<sup>4</sup>, unidos, constituyen junto  
con el átomo de nitrógeno un anillo de aziridina, pirrolidina,  
piperidina, hexahidroazepina, morfolina o piperazina, o uno  
de estos anillos con un sustituyente monoalquilo inferior o  
25 dialquilo inferior de un total de no más de 3 átomos de car-  
bono; cuyo procedimiento se caracteriza por hacer reaccionar  
un compuesto de sulfanilamida de fórmula:



1 y una amina de fórmula



5 en presencia de formaldehido o paraformaldehido.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto producido está seleccionado entre N<sup>1</sup>-piperidinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanil-amida; N<sup>1</sup>-(2,5-dimetilpirrolidinometil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropulsulfanilamida; N<sup>1</sup>-metil-N<sup>1</sup>-piperidinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida; N<sup>1</sup>-(2-etilpiperidinometil)-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida c N<sup>1</sup>-hexahidroazepinometil-3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida.

3. 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 COMPUESTOS SULFANILAMIDAS ".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas.

Madrid, 24 de Septiembre 1973

BERNARDO UNGRIA

p.p.



25

30

