



438631

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

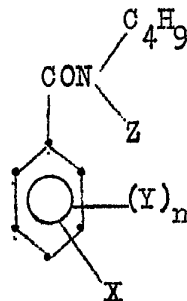
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE N,N-DI-(ALFA-
-ETIL-N-PROPI)BENZAMIDAS HERBICIDAS" a favor de la fir-
ma italiana MONTEDISON S.p.A. residente en MILAN (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas benzamidas
substituidas, al método para su preparación y a su empleo
como herbicidas.

5. En una patente anterior de la peticionaria
(patente italiana Nº 852.484) se describe una clase de
herbicidas que tienen la fórmula general:



10.

POOR
QUALITY



en la que

X = un halógeno o CH₃;

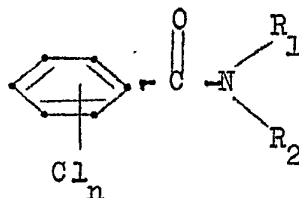
Y = un halógeno o CH₃;

n = 1 o 2;

5. Z = un alquilo con 1 a 5 átomos de C y, cuando n = 2, X e Y son diferentes de CH₃.

Por la patente francesa Nº 1.446.959 se conoce también una clase de compuestos que tienen la fórmula general:

10.



en la que

15. R₁ es un alquilo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono y

R₂ es H o un alquilo con 2 a 3 átomos de carbono y

n es un número entero de 1 a 3.

20. La patente USA Nº 3.231.360 describe el empleo de 3-bromo-N,N-dialquilbenzamidias.

25. Llevando a cabo investigaciones sobre los derivados de benzamida la peticionaria ha descubierto ahora, y ello constituye el objeto del presente invento, que los derivados de N,N-di-(alfa-til-n-propil)-benzamidias que tienen uno o mas substituyentes en el núcleo bencénico son particularmente efectivos como herbicidas.

Así pues, un objeto del presente invento es describir una nueva clase de benzamidias substituidas ac-

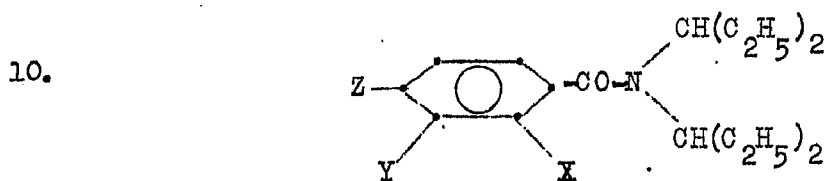
17 JUN 1975

tivas como herbicidas.

Otro objeto consiste en describir la preparación de éstas.

5. Un objeto ulterior es el de describir su actividad contra especies infestantes de cultivos agrarios.

Estos y todavía otros objetos se obtienen con los productos del presente invento que comprenden la clase de las benzamidas que tienen la fórmula general:



en la que

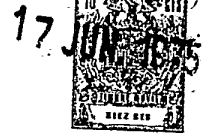
15. X, Y, Z, iguales o diferentes entre sí, pueden ser H, halógenos, alquilos con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxilos con 1 a 6 átomos de carbono, grupos NH_2 y NO_2 .

El métodos de preparación incluye las etapas siguientes:

20. a) preparar di-(alfa-etil-n-propil)-amina haciendo reaccionar 3-amino-pentano con 3-bromopentano;
- b) hacer reaccionar di(alfa-etil-n-propil)-amina con el cloruro de ácido benzoico substituido en el núcleo bencénico para obtener la di-(alfa-etil-n-propil)-benzamida substituida.
- 25.

Los productos mas interesantes desde el punto de vista de la actividad son:

-N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3-etil-benzamida (el producto de la peticionaria PAL 1000);



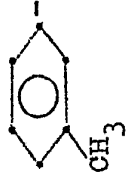

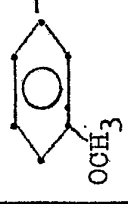
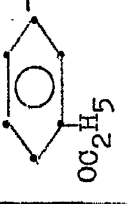

- N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3-etil-5-bromo-benzamida (PAL 211);
- N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3-isopropil-benzamida (PAL 106);
- 5. - N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3-metil-5-bromo-benzamida (PAL 210);
- N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3-cloro-benzamida (PAL 1138);
- N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3,5-dicloro-benzamida (PAL 1143);
- 10. - N,N-di(alfa-etil-n-propil)-2,3,5-tricloro-benzamida (PAL 1152);
- N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3-metil-benzamida (PAL 1288);
- N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3-metoxi-benzamida (PAL 1289);
- N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3-yodo-benzamida (PAL 1290);
- 15. - N,N'-di(alfa-etil-n-propil)-2-amino-3-bromo-5-metil-benzamida (PAL 1324);
- N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3-nitro-benzamida (PAL 1409);
- N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3-bromo-5-metoxi-benzamida (PAL 1434);
- 20. - N,N-di(alfa-etil-n-propil)-3-etoxi-benzamida (PAL 1421).

Asimismo, otros productos de la misma serie ejercen actividades interesantes. Las características de las benzamidas antes referidas, objeto de este invento, se exponen en la Tabla I que sigue:

17 JUN 1951

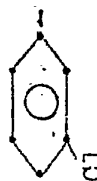





TABLA I

Características de las benzamidas objeto del presente invento

Pro- duc- to	R-CO-N CH(C ₂ H ₅) ₂ CH(C ₂ H ₅) ₂ R =	Punto de ebulli- ción (di- solv. crist.)	C %		H %		N %		Solubilidad
			Calc.	Hall.	Calc.	Hall.	Calc.	Hall.	
PA 1288		130-132° (0,1 mm)	78,49	78,11	10,61	10,62	5,09	4,97	Insoluble en H ₂ O soluble en los disol- ventes orga- nicos comu- nes
PAL 106		(°)	79,15	79,00	10,96	11,01	4,61	4,77	"
PA 1289		115° (0,2 mm)	74,18	74,18	10,03	9,92	4,81	4,70	"
PA 1421		140° (0,05 mm)	74,71	74,41	10,23	10,26	4,59	4,26	"
PA 1409		65-67° (éter de petróleo)	66,64	66,69	8,55	8,62	9,14	9,29	"

17 JUN 1957

Tabla I (continuación)

PA 1138		137-138°	69,01	68,75	8,86	8,79	4,73	4,53	Insoluble en H ₂ O soluble en los disolventes orgánicos comunes
PA 1290		135° (0,06 mm)	52,72	52,43	6,77	6,58	3,62	3,32	"
PA 1143		75-77° (EtOH)	61,82	62,07	7,63	7,74	4,24	4,35	"
PAL 211		39-40° (EtOH 6 65°)	61,95	61,85	8,21	8,03	3,80	3,73	"
PA 1434		54-56°	58,37	38,30	7,62	7,69	3,78	3,63	"
PA 1152		159° (0,1 mm)	55,98	56,27	6,63	6,76	3,84	3,71	"



(2) Aceite indestilable. Cromatografía en capa delgada : soporte de gel de sílice HF₂₅₄ (Merck); disolvente = hexano 80 - acetato de etilo 20 -
 $R_f = 0,93$.

5. Los compuestos de este invento exhiben una fitotoxicidad específica frente especies importantes de hierbas, particularmente frente a la gramíneas infestante como, por ejemplo: Amarantus retroflexus L, Artemisia vulgaris L, Chenopodium album L, Convolvulus sepium L, Techobocloa crus-galli R.S., Setaria glauca L, Vicia sativa L.

10. Por el contrario, no se ejerce ninguna fitotoxicidad frente a especie alguna de plantas útiles como, por ejemplo: Avena sativa L, Beta vulgaris L, Phaseolus vulgaris L, Pisum sativum L, Solanum Lycopersicum L, Triticum vulgare L, Zea Mais L, Oryza sativa L.

15. Su efecto consiste en detener el crecimiento de las plantas infestadas durante sus períodos de vida temprana. El color verde de las hojas se vuelve mas intenso, pero se obstaculiza el crecimiento y, después de un corto tiempo muere la pequeña planta.

20. Los compuestos de este invento son activos para obstaculizar la actividad infestante de las malas hierbas cuando emergen de la tierra (etapa de pre-emergencia) y para mejorar el cultivo cuando las plantas han emergido (etapa de post-emergencia).

25. Indicando las plantas infestantes, en el orden en que se han expuesto previamente, con las letras A, B, C, D, E, F, G, y evaluando el grado de actividad de los compuestos de este invento son valores que van de 0 (nin-



guna actividad) a 4 (actividad máxima con ausencia completa de germinación o muerte total de las plantas cuando emergen del terreno), se obtienen los datos que se exponen en la Tabla II (un guión entre dos cifras significa que el valor es un valor intermedio : la cifra de la izquierda es la mas significativa).

Las cantidades herbicidas se expresan en kg/ha.

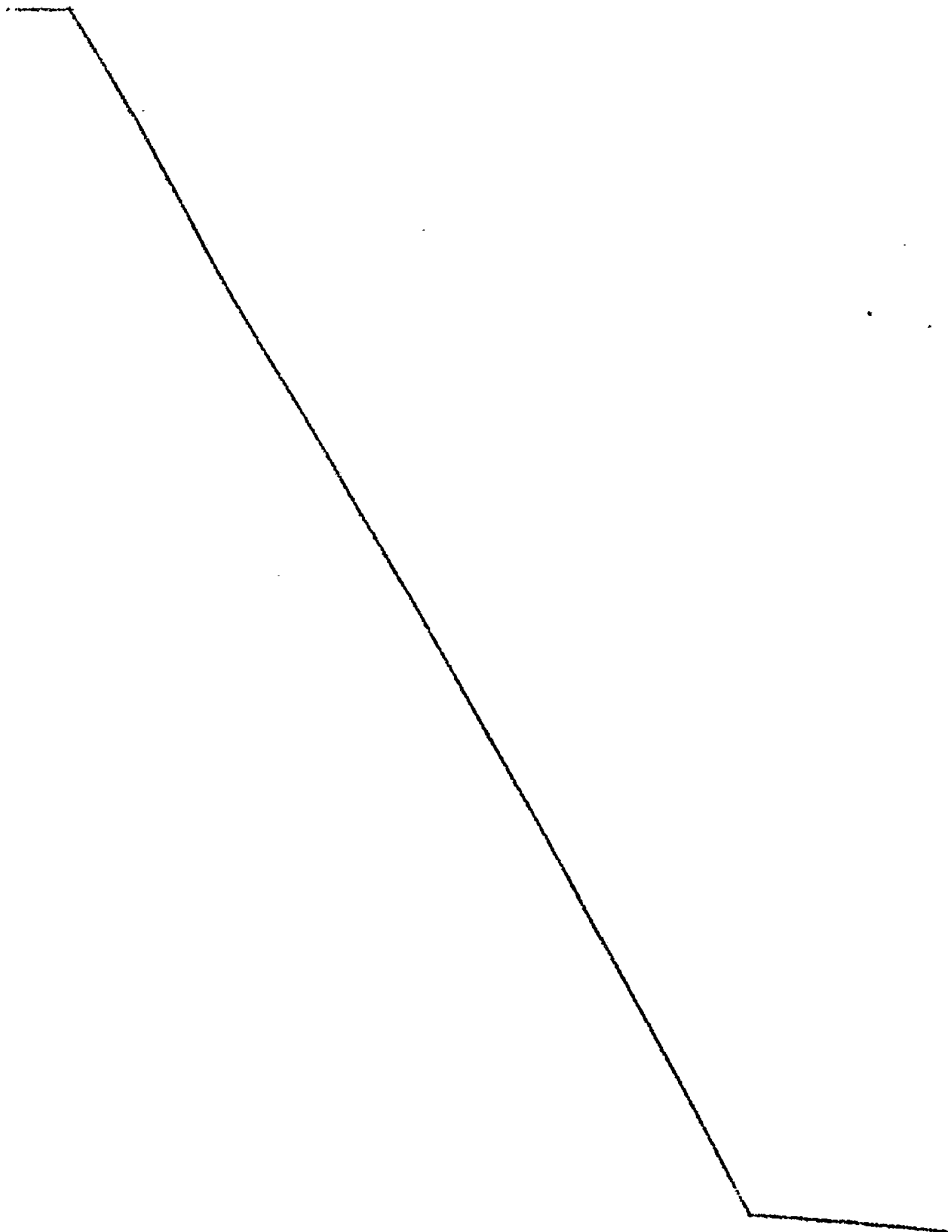


TABLA II

ACTIVIDAD CONTRA LAS MALAS HIERBAS DE LOS PRODUCTOS SEGUN ESTE INVENTO

Pro- duc- to PAL Nº	Compuesto	kg/ ka	PRE-EMERGENCIA							POST-EMERGENCIA							
			A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	E	F	G	
211		6	3	-	-	2	4	4	0	3	-	-	4	3			
			0	-	-	0	4	4	0	0	-	-	2	1-10			
1000		6	1	-	-	1-2	4	4	0	2	-	-	3	4	1		
			4	-	-	-	4	4	-	-	-	3-2	3-4				
			2	-	-	-	4	4	-	-	-	2-3	2-3				
			1	-	-	-	4	4	-	-	-	2-3	2-3				
		0,5				2						1	1	2			
		0,5				0						1	0	0			



17 JUN 1972

Tabla II (continuación)

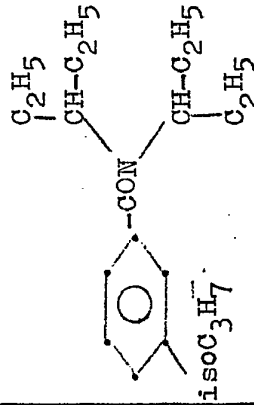
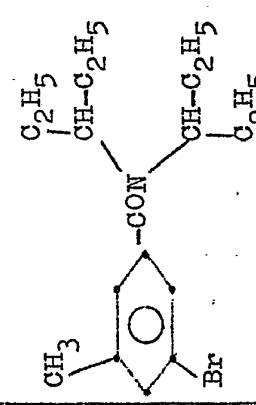
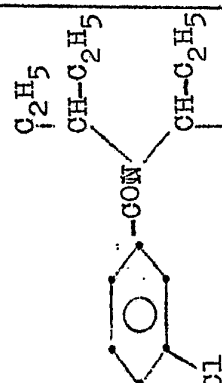
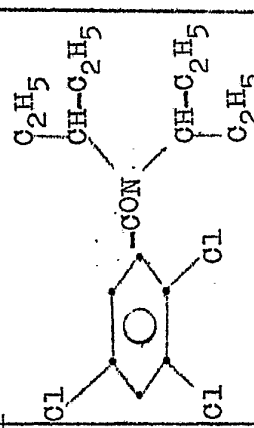
Pro- duc- to PAL No	Compuesto	kg/ ha	PRE-EMERGENCIA							POST-EMERGENCIA						
			A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	E	F	G
106		6	2	-	-	4	4	4	4	2	4	4	4	4	4	2
			0	-	-	0	4	4	1	0	-	-	0	3	2	0
210		6	3	-	-	3	4	4	0-1	4	4	3	3	4	1	
			1	-	-	1	4	4	0	0	-	-	0	1	0	

Tabla (continuación)

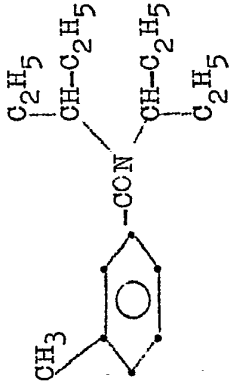
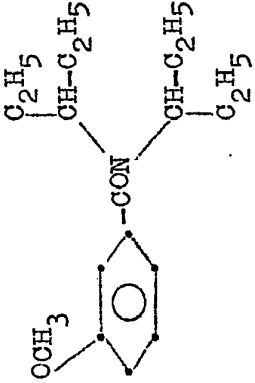
Pro- duc- to PAL No	Compuesto	kg/ ha	PRE-EMERGENCIA							POST-EMERGENCIA						
			A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	E	F	G
1138	 <chem>CCCC(=O)c1cc(Cl)cc1</chem>	6	2	2	2-3	4	4	4	1-0	4	3	4	4	3-4	3-4	2
		4	2	2	2-3	4	4	4		2	2-3	4	4	3-4	3-4	0-1
		2	2	2	2-3	3	4	4		1	2-1	2	1-2	2-1	2	0-1
		1	2	2	2-3	1-2	2									
1152	 <chem>CCCC(=O)c1cc(Cl)cc1Cl</chem>	6	-	-	0-1	3-4	3-4	0	2	11	2	1-2	3	3-4	0-1	



! H !

17 JUN 1971

Tabla (continuación)

Pro- duc- to PAL Nº	Compuesto	kg/ ha	PRE-EMERGENCIA							POST-EMERGENCIA						
			A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	E	F	G
1288		6	0	2	2-3	2-3	3-4	4	2	3-4	1	2-3	3	1-2	1-2	0-1
		4		2		2-3	1	3	1-2							
		2														
1289		6	1	-	3	4	4	0	4	-	3-2	4-3	3	1		

17 JUN 1975

Tabla II (continuación)

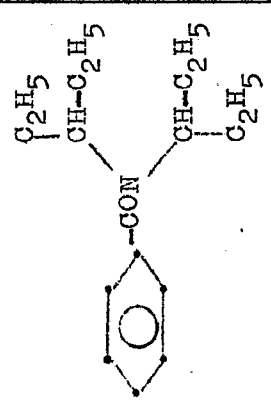
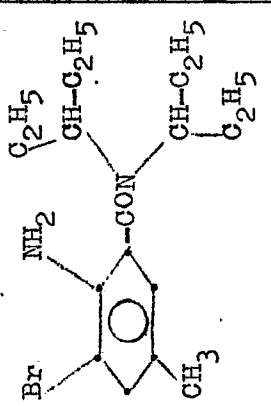
Pro- duc- to PAL Nº	Compuesto	kg/ ha	PRE-EMERGENCIA							POST-EMERGENCIA														
			A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	E	F	G								
1290		6	2	-	-	3-4	4-3	4	0	4	0	4	0	4	3	0	4	-	4-3	3-4	3	0	3	0
1324		6	0	0	0	0	4-3	4	0	3-4	4	0	3-4	3	4-3	2-3	0	0	0	0	0	0	0	0



Tabla II (continuación)

Pro- duc- to PAL Nº	Compuesto	kg/ ha	PRE-EMERGENCIA							POST-EMERGENCIA						
			A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	E	F	G
1409		6	1	-	-	2	3	2	0	2	2	2	2	2	2	1
1434		6	4	-	-	0	4	4	0	0	-	1	1	1	0	-
1421		6	0	-	-	3	4	4	0	4	-	3	4	4	2	-
		4	0	-	-	2	4	4	0	3	-	2	4	3	1	-
		2	0	-	-	1	4	4	00	2	-	2	3	3	1	-
		1	0	-	-	0	3	3	0	-	-	-	-	-	-	-



Según se desprende de la Tabla II la actividad varía, dentro del campo de las especies, de especie a especie, según sea el compuesto, aunque en general puede apreciarse una superior actividad frente a Echinochloa crus-galli L y frente Setaria glauca L.

5.

En ciertos casos el compuesto no resulta activo en el tratamiento de pre-emergencia mientras que resulta activo posteriormente (por ejemplo PAL 1421 con Amarantus retroflexus), por el contrario, en otros casos, el compuesto no es activo en el tratamiento de post-emergencia mientras que resulta activo en el tratamiento de pre-emergencia (PAL 1434 con Amarantus).

10.

Las cantidades de herbicidas que pueden utilizarse según este invento varían sobre una amplia gama: por lo general dosis de 4 a 10 kg/ha proporcionan una protección suficiente; en algunos casos y frente a determinadas especies dosis de aún 0,25 kg/ha tienen probada actividad.

15.

Una característica particular de la síntesis de los nuevos compuestos es la reacción, en un disolvente orgánico polar anhidro, de 3-amino-pentano con 3-bromo-pentano en una cantidad equimolecular. Estos se hierven prolongadamente bajo agitación, luego se evapora el disolvente y se completa la reacción con KOH concentrado.

20.

Mediante extracción con disolventes y destilación fraccionada bajo vacío se obtiene N,N-di-(alfa-etil-n-propil)amina pura (punto de ebullición = 67°C a 16 mm de presión residual).

25.

Este producto se hace reaccionar, de forma co-

17 JUN 1975

5. nocida, con el cloruro del anillo benzoico substituido en presencia de un aceptor de HCl. El producto obtenido es la amida que, en ciertos casos, puede purificarse mediante destilación fraccionada - por ejemplo N,N-di-(alfa-etil-n-propil)-3-etil-benzamida -; mientras que en ciertos casos es cristalizabile en disolventes. Los compuestos según este invento se formulan - para rociarlos sobre el terreno que ha de tratarse - con emulgentes y/o diluyentes, opcionalmente en presencia de otros herbicidas, exterminadores de algas marinas, exterminadores de malas hierbas o fertilizantes.
- 10.

15. Los ejemplos siguientes que se refieren a la preparación y la actividad de ciertas benzamidas según este invento, se ofrecen para ilustrar mejor el presente invento.

EJEMPLO I.

Preparación de alfa-alfa'-di-etil-n-propilamina $C_{10}H_{23}N$.

20. En un matraz equipado con refrigerador de reflujo y agitador se introducen 87,2 g de 3-aminopentano y 151 g de 3-bromopentano en 150 cc de etanol absoluto. Se hierven en reflujo bajo agitación durante 6 días y luego se evapora el disolvente; se disuelve el residuo de nuevo con una solución de KOH concentrada y se extrae con éter. Se secan los extractos etéreos sobre Na_2SO_4 anhidro y se evapora el disolvente. Se somete el residuo oleoso a destilación fraccionada bajo vacío : se recoge la fracción que destila a 67°C y 16 mm de presión residual.
- 25.

EJEMPLO II.

Preparación de N,N-di-(alfa-etil-n-propil)-3-etil-benzami-



da (producto PAL 1000)

Se calientan en reflujo durante 1 hora con 50 cc de cloruro de tionilo 15 g de ácido ~~m-etil-benzoico~~ (punto de fusión = 47°C, recristalizado en etanol diluido).

- 5. Se separa bajo vacío el cloruro de tionilo en exceso; se disuelve el residuo de nuevo con 300 cc de benceno anhidro que contiene 0,1 mol de ~~alfa-alfa-dietil-di-n-propilamina~~ preparada según el ejemplo I y con 0,1 mol de trietilamina. Se calienta la mezcla en baño de agua en reflujo durante 1 hora; se adiciona 1 g de carbón decolorante y luego se filtra. Se evapora el disolvente bajo vacío y se destila el residuo oleoso, recogiendo la fracción que hierve a 125°C y a 0,05 mm de presión residual.

- 15. La N,N-di(~~alfa-etil-n-propil~~)-3-etil-benzamida aparece en forma de un aceite espeso, insoluble en agua, soluble en los disolventes orgánicos comunes:

C% Calc. 78,84	- H% Calc. 10,79	- N% Calc. 4,83
Hallado 78,57	Hallado 10,77	Hallado 4,96

- 20. EJEMPLO III
Preparación de N,N(di-~~alfa-etil-n-propil~~)-3-metil-5-
-bromo-benzamida.

- 25. Se calientan en reflujo durante 1 hora 21,5 g (0,1 mol) de ácido 3-metil-5-bromo-benzoico (punto de fusión = 178°C) recristalizado en metanol (preparado según E. Bures, J. Borgman Cas. Cesk. Lékam 7, 1927, pág. 262). con 100 cc de cloruro de tionilo.

Se evapora el agente clorante bajo vacío y se recoge el residuo en benceno anhidro (300 cc).



- Después de la adición, en frío, de 0,1 mol de alfa, alfa'-
-di-etil-di-n-propilamina, preparada según el ejemplo I,
se hierve en reflujo la mezcla durante 1 hora. A continua-
ción se adiciona 1 g de carbón decolorante y luego se
5. lleva a cabo la filtración y la concentración en seco
bajo vacío. El residuo se cristaliza repetidamente en
éter de petróleo. La N,N(di-alfa-etil-n-propil)-3-metil-
-5-bromo-benzamida adopta forma de cristales blancos (pun-
to de fusión = 70-71°C), es insoluble en agua, soluble
10. en acetona, hexano, acetato de etilo.
C% Calc. 61,01 - H% Calc. 7,96 - N% Calc. 3,95
Hallado 60,97 Hallado 7,91 Hallado 3,96

EJEMPLO IV

15. Se llena con tierra de campo de arroz un juego
de cajas que tienen una superficie de 2 m². En éstas se
siembra Setaria glauca y arroz. Luego se inunda la tierra
con 10 cc de agua e inmediatamente después se distribuye
de forma uniforme una composición granular conteniendo 5%
de PAL 1000 y 95% de bentonita en dosis correspondientes
20. a 6, 4, 2, 1, 0,5 0,25 kg de compuesto activo por hectá-
rea.

25. Las comprobaciones periódicas del crecimiento
demuestran que el arroz se desarrolla reglamentamente en to-
das las cajas, a excepción de aquellas plantas que no se
tratan con PAL 1000 (utilizado con fines comparativos),
en donde se observa un desarrollo raquíptico debido al
crecimiento competitivo de Setaria glauca.

En las cajas tratadas con 0,5 y 0,25 kg/ha de
PAL 1000, el arroz crece junto con la planta infestante;



438 051

5. sin embargo, esta última ha emergido, aunque en condiciones difíciles, en una cantidad de 16-17 pequeñas plantas/m² en la caja tratada con 0,5 kg/ha de compuesto activo y de 27-28 en la caja tratada con 0,25 kg de compuesto activo/ha. En las cajas no tratadas las plantas son de 33-34/m².

EJEMPLO V

10. Se procede según las mismas modalidades del ejemplo precedente, pero se inicia el tratamiento cuando acaban de emerger las plantas de Setaria glauca.

Se aprecia que las plantas infestantes recién salidas (44/m² de promedio) se vuelven muy verdes, luego se arrugan las hojas, aparecen manchas amarillas sobre las hojas y por último mueren las plantas.

15. De estas plantas sobreviven unas dos por m² en la caja tratada con 4 kg de compuesto activo/ha; unas 10 en la caja tratada con 4 kg de compuesto activo/ha; unas 18 en la caja tratada con 1 kg de compuesto activo/ha; 21 en la caja tratada con 0,5 kg/ha y 40 en la caja tratada con 0,25 kg/ha.

20.

REIVINDICACIONES

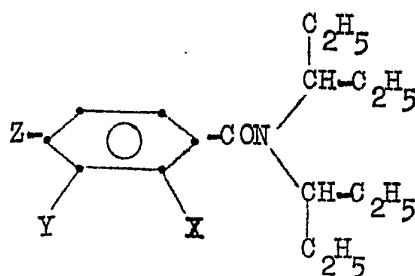
25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 24058 A/74 del 18 de Junio de 1974.

1. Procedimiento para la preparación de N,N-di-(alfa-etil-N-propil)benzamidas herbicidas de la fórmula general:

438631



17 JUN. 1975



5.

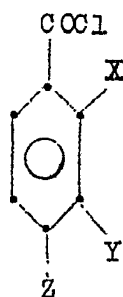
en la que

X, Y, Z, iguales o diferentes entre sí, pueden ser H, halógenos, alquilos con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxilos con 1 a 6 átomos de carbono, grupos $-NH_2$ y $-NO_2$,

10.

que constituyen la materia activa en la composición de agentes para inhibir el crecimiento de plantas infestantes en cultivos agrarios, caracterizado porque se hace reaccionar 3-bromopentano con 3-aminopentano en cantidades equimoleculares y, la di(alfa,alfa'-etil-n-propil)-amina resultante, se hace reaccionar con el cloruro del ácido benzoico que tiene la fórmula general:

15.



20.

en la que

X, Y, Z tienen el valor de la fórmula precedente.

2. Procedimiento para la preparación de N,N-di-

25.

-(alfa-etil-N-propil)benzamidias herbicidas.

438031

17



- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 JUN. 1975

P. a.

J A I M E I S E R I N
P. P.

Firmado: JOSE L. MORA