

3 1976

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30 637.

CONCEDIDA

Memoria Descriptiva

sobre:

8 OCT. 1976

3985

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AMIDAS DE ACIDO
O-(AMINOSULFONIL)-GLICOLICO, DE EFECTO HERBICIDA.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen-
te en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

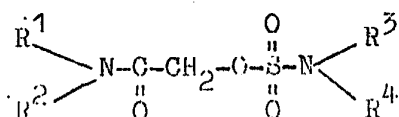
Int. Cl. C07C/A01N

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de amidas de ácido O-(aminosulfonil)-glicólico sustituidas y su empleo como herbicidas.

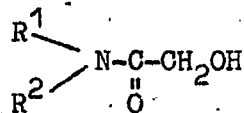
Es conocido utilizar la N,N-dialil-2-cloroacetamida como herbicida, pero es poco eficiente (publicación de solicitud de patente alemana DAS 1 014 380).

También se sabe que la N-butin-1-il-3-anilida de ácido O-(isopropilaminosulfonil)-glicólico (publicación de solicitud de patente alemana DOS 2 201 432) tiene un efecto herbicida.

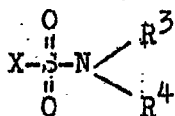
Se ha encontrado un procedimiento para la obtención de amidas de ácido O-(aminosulfonil)-glicólico sustituidas de la fórmula general



en la que R¹ y R² significan un radical alquilo, alquenoilo, alquínilo, halógeno-alquilo o cicloalquilo y R³ y R⁴ significan hidrógeno, un radical alquilo, alquenoilo, alquínilo, cicloalquilo o halógeno-alquilo, que está caracterizado porque se hace reaccionar una amida de ácido glicólico de fórmula



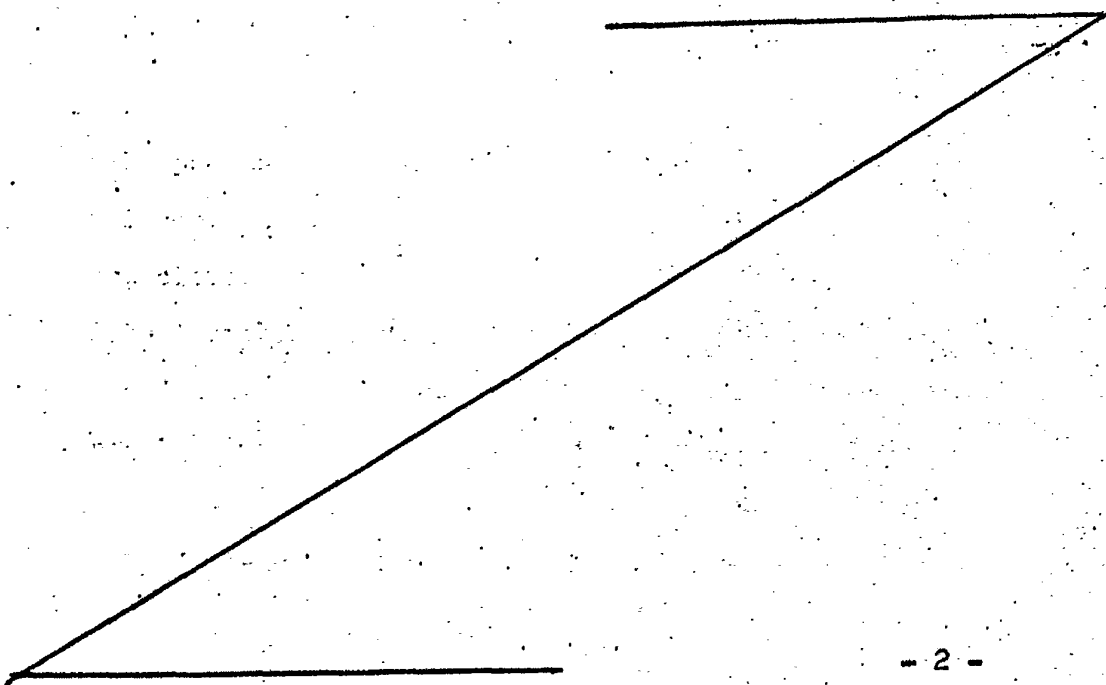
en la que R¹ y R² tienen los significados arriba indicados con un haluro de aminosulfonilo de fórmula



5 en la que R³ y R⁴ tienen los significados arriba indicados y X significa cloro o bromo.

Las amidas de ácido O-(aminosulfonil)-glicólico sustituidas tienen un mejor efecto herbicida y una mejor compatibilidad con las plantas de cultivo que las sustancias activas cono-

10 cidas.



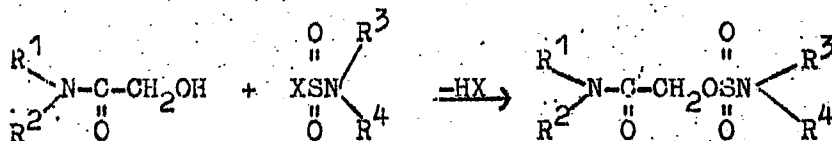
R^1 y R^2 pueden ser radicales alquilo lineales o ramificados, en caso dado sustituidos por halógeno, en especial, flúor, cloro, bromo, radicales alquenilo, radicales alquinilo o cicloalquilo. Los radicales preferidos son radicales alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc.-butilo, pentilo-1, 2-metilbutilo-3, pentilo-3, hexilo, 2-metilpentilo-3, 3-metilpentilo-4, heptilo, octilo, clorometilo, 2-cloroetilo, 2-fluoroetilo, radicales alquenilo con 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, radicales alquinilo con 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, propargilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, y radicales cicloalquilo, por ejemplo, ciclo-pentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo.

R^3 y R^4 pueden ser hidrógeno, radicales alquilo lineales o ramificados, en caso dado sustituidos por halógeno, en especial, flúor, cloro, bromo, radicales alquenilo, radicales alquinilo o cicloalquilo. Los radicales preferidos son radicales alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc.-butilo, pentilo-1, 2-metilbutilo-3, pentilo-3, hexilo, 2-metilpentilo-3, 3-metilpentilo-4, heptilo, octilo, clorometilo,

2-cloroetilo, 2-fluoroetilo, radicales alquenoilo con 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, radicales alquinilo con 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, propargilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, y radicales cicloalquilo, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo.

El hidrocioruro precipitado también se puede separar de la fase orgánica por succión.

10 Las nuevas amidas de ácido O-(aminosulfonil)-glicólico pueden obtenerse según la siguiente ecuación general a partir de una amida de ácido glicólico y un haluro de aminosulfonilo:



15 teniendo R¹, R², R³ y R⁴ los significados arriba indicados y siendo X cloro o bromo. Esta reacción se realiza, preferentemente, en presencia de un agente ligante de ácido, por ejemplo, una amina terciaria, tal como piridina, trietilamina o después de adicionar soluciones acuosas de una base inorgánica (hidróxidos alcalinos, hidróxidos térreoalcalinos).

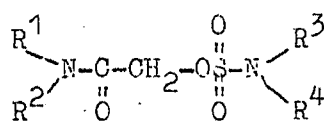
20 Convenientemente, se hacen reaccionar cantidades aproximadamente equimolares de amida de ácido glicólico y haluro de aminosulfonilo en un disolvente inerte en presencia de un

5 aceptor de ácido y a una temperatura entre 0 y 30°C, preferentemente, 0 y 10°C. Como disolventes entran en consideración, por ejemplo, diclorometano, benceno, tolueno, cloroformo, éteres, tales como dialquileter, o éteres cíclicos, o ciclohexano. Empleando más amina, por ejemplo, piridina, que la cantidad necesaria, como aceptor de ácido, la amina puede sustituir el disolvente. Para la elaboración se lava la solución de reacción sucesivamente con agua, ácido clorhídrico diluido, agua y una solución acuosa ligeramente alcalina, por
10 ejemplo, una solución de bicarbonato sódico. A continuación se seca la fase orgánica con un agente secante apropiado, como, por ejemplo, sulfato sódico o sulfato de magnesio y se concentra al vacío. El residuo se recristaliza a partir de un disolvente apropiado, por ejemplo, dietiléter.

15 Ejemplo 1

A una solución de 23,25 partes en peso de N,N-dialilamida de ácido glicólico y 17,2 partes en peso de trietilamina en 100 partes en peso de diclorometano se añade bajo agitación a 0 a 5°C una solución de 24,4 partes en peso de cloruro de metilaminosulfonilo (al 90 por ciento en peso aprox.) en 40 partes
20 en peso de diclorometano.

Para la elaboración se lava la solución de reacción sucesivamente con agua, ácido clorhídrico diluido, agua y solución de bicarbonato sódico acuosa, diluida. La fase orgánica secada
25 con sulfato de magnesio se concentra al vacío. El residuo se

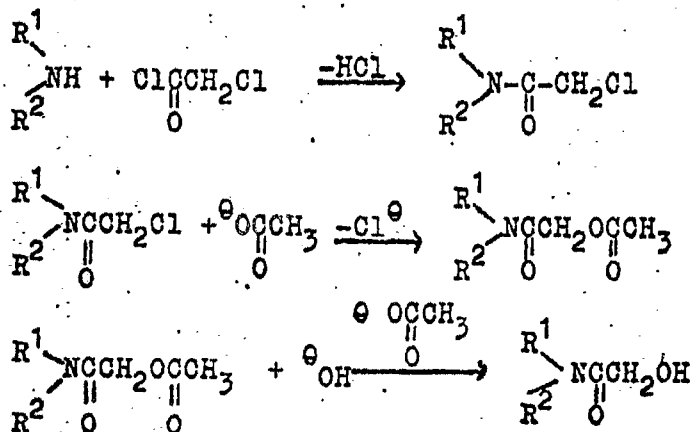


| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | p. f. γ_{25}^{20} o bien n _D ²⁵ |
|----|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|---|
| | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | H | H | 96 - 97 |
| | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | C ₂ H ₅ | H | 40 - 41 |
| 5 | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | n-C ₃ H ₇ | H | 1.4865 |
| | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ CH-CH ₂ | i-C ₃ H ₇ | H | 38 - 40 |
| | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | C ₄ H ₉ | H | 1.4840 |
| | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | sec-C ₄ H ₉ | H | 34 - 36 |
| | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | ClCH ₂ CH ₂ | H | 77 - 78 |
| 10 | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₃ | CH ₃ | 1.4830 |
| | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 1.4800 |
| | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 1.4812 |
| | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | ClCH ₂ CH ₂ | CH ₃ | 1.4960 |
| | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₃ | |
| 15 | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ | CH≡C-CH ₂ | CH ₃ | |
| | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | H | |
| | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H | |
| | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | n-C ₃ H ₇ | H | |
| | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | H | 74 - 75 |
| 20 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | n-C ₄ H ₉ | H | |
| | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH ₃ | |
| | sec-C ₄ H ₉ | sec-C ₄ H ₉ | H | H | |
| | sec-C ₄ H ₉ | sec-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H | |
| | sec-C ₄ H ₉ | sec-C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | H | |
| 25 | sec-C ₄ H ₉ | sec-C ₄ H ₉ | n-C ₃ H ₇ | H | |

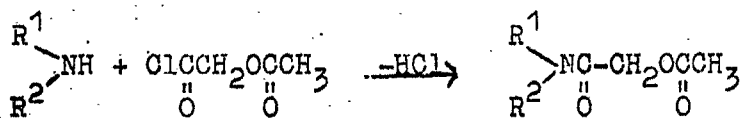
| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | p.f. $\Delta^{\circ}C/0$ bien n _D ²⁵ |
|----|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---|
| | sec-C ₄ H ₉ | sec-C ₄ H ₉ | i-C ₃ H ₇ | H | 55 - 57 |
| | sec-C ₄ H ₉ | sec-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | H | |
| | sec-C ₄ H ₉ | sec-C ₄ H ₉ | sec-C ₄ H ₉ | H | |
| 5 | sec-C ₄ H ₉ | sec-C ₄ H ₉ | ClCH ₂ -CH ₂ | H | |
| | sec-C ₄ H ₉ | sec-C ₄ H ₉ | CH ₃ | CH ₃ | |
| | sec-C ₄ H ₉ | sec-C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | H | H | |
| | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H | 86 - 87 |
| 10 | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | H | |
| | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | H | |
| | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | H | 73 - 74 |
| | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | C ₄ H ₉ | H | |
| | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | sec-C ₄ H ₉ | H | |
| 15 | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | ClCH ₂ CH ₂ | H | 88 - 90 |
| | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | CH ₃ | |
| | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| | CH ₃ | CH=C-CH(CH ₃) | H | H | |
| | CH ₃ | CH=C-CH(CH ₃) | CH ₃ | H | 80 - 81 |
| 20 | CH ₃ | CH=C-CH(CH ₃) | C ₂ H ₅ | H | 46 - 48 |
| | CH ₃ | CH=C-CH(CH ₃) | i-C ₃ H ₇ | H | 104 - 105 |
| | CH ₃ | CH=C-CH(CH ₃) | i-C ₃ H ₇ | H | 87 - 88 |
| | CH ₃ | CH=C-CH(CH ₃) | sec-C ₄ H ₉ | H | |

| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | p.f. / n _D ²⁵ / 70 bien |
|----|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|
| | CH ₃ | CH≡C-CH(CH ₃) | sec-C ₄ H ₉ | H | |
| | CH ₃ | CH≡C-CH(CH ₃) | ClCH ₂ CH ₂ | H | 96 - 97 |
| | CH ₃ | CH≡C-CH(CH ₃) | CH ₃ | CH ₃ | |
| 5 | CH ₃ | CH≡C-CH(CH ₃) | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| | CH ₃ | CH ₃ | H | H | |
| | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | |
| | CH ₃ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | H | |
| | CH ₃ | CH ₃ | n-C ₃ H ₇ | H | |
| 10 | CH ₃ | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | H | |
| | CH ₃ | CH ₃ | n-C ₄ H ₉ | H | |
| | CH ₃ | CH ₃ | sec-C ₄ H ₉ | H | |
| | CH ₃ | CH ₃ | ClCH ₂ | H | |
| | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | |
| 15 | CH ₃ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| | C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | H | H | |
| | C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H | |
| | C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | H | |
| | C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | C ₃ H ₇ | H | |
| 20 | C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | H | |
| | C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | n-C ₄ H ₉ | H | |
| | C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | sec-C ₄ H ₉ | H | |
| | C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | ClCH ₂ CH ₂ | H | |
| | C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | CH ₃ | |
| 25 | C ₂ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |

Además, se obtienen las amidas de ácido glicólico que se necesitan como sustancias de partida en la forma señalada por la siguiente ecuación:



- 5 Las acetoxiacetamidas que se obtienen como productos intermedios también se pueden preparar directamente, haciendo reaccionar cloruro de acetoxiacetilo con aminas secundarias en presencia de un aceptor de ácido según la siguiente ecuación:



10

La aplicación se efectúa, por ejemplo, en forma de soluciones, polvos, suspensiones también suspensiones acuosas, aceitosas de elevada concentración u otras suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, agentes de espolvoreo, de esparcimiento, granulados directamente pulverizables,

pulverizando, atomizando, espolvoreando, esparciendo o ro-
gando. Las formas de aplicación vienen determinadas por las
finalidades del empleo, pero en todo caso es necesario que
este asegurada la más fina repartición posible de las sustan-
cias activas.

Para la obtención de soluciones, emulsiones, pastas y disper-
siones de aceite directamente pulverizables entran en consi-
deración, las fracciones de aceite mineral del punto de
ebullición medio hasta elevado, tales como querosina o aceite
Diesel, además aceite de alquitran de carbón etc., así como
aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos,
ciclicos y aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xilol,
parafina, tetrahidronaftalina, naftalinas alquiladas o sus
derivados, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol,
cloroformo, tetracloruro de carbono, ciclohexanol, ciclohexa-
nona, clorobenceno, isoforona etc., disolventes fuertemente
polares, por ejemplo, dimetilformamida, sulfoxido de dimetilo,
N-metilpirilidona, agua etc.

Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse mediante
la adición de agua a concentrados de emulsión, pastas o pol-
vos humectables (polvos pulverizables) y dispersiones de acei-
te. Para obtener emulsiones, pastas o dispersiones de aceite
pueden homogeneizarse las sustancias como tales o disueltas
en un aceite o en un disolvente mediante agentes reticulantes,
adhesivos, dispersantes, emulsionantes en agua. Pero también

es posible obtener concentrados compuestos de sustancia activa, agentes de reticulación, adhesión, dispersión o de emulsión y eventualmente disolventes o aceites diluibles con agua.

Como sustancias tensioactivas sean mencionadas: sales alcalinas, alcalinotérreas, sales amónicas de ácido ligninosulfónico, ácidos naftalinosulfónicos, ácidos fenosulfónicos, alquilanilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinosulfónico, sulfato de lauriléter, sulfatos de alcohol graso, sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos, sales de hexadecanoles sulfatados, heptadecanoles, octadecanoles, sales de glicoléter de alcohol graso sulfatado, productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de la naftalina con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o bien de los ácidos naftalinosulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilen-octilfenoléter, isooctilfenol, octilfenol, nonilfenol etoxilados, alquifenolpoliglicoléter, tributilfenilpoliglicoléter, alcoholes de alquilarilpoliéter, alcohol de isotridacilo, condensados de óxido etilénico de alcohol graso, aceite de ricinonatoxilado, polioxietilenaalquiléter, polioxipropileno etoxilado, acetal de poliglicoléter de laurilalcohol, éster sorbítico, lignina, lejías residuales sulfíticas y metilcelulosa.

Los polvos, agentes de esparcimiento y de espolvoreo pueden obtenerse mezclando o moliendo las sustancias activas junto con un soporte sólido.

5 Los granulados, por ejemplo, granulados recubiertos, impregnados y granulados homogéneos pueden producirse mediante enlace de las sustancias activas con soportes sólidos. Soportes sólidos son, por ejemplo, tierras minerales, tales como silcagel, ácidos silícicos, geles de silicio, silicatos, talco, caolin, attaclay, caliza, cal tiza, talco, bol loess,
10 arcilla, dolomita, diatomita, sulfato de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, sustancias plásticas molidas, abonos, tales como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, ureas y productos vegetales, tales como harinas de cereales, de corteza, de madera y de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros soportes sólidos.
15

Las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre 0,5 y 90 % en peso.

20 A las mezclas o a cada sustancia activa se puede adicionar, en caso dado inmediatamente antes de aplicarlas (mezcla de tanque), aceites de diferente tipo, herbicidas, fungicidas, nematocidas, insecticidas, bactericidas, elementos pizcas, abonos, agentes antiespumantes (por ejemplo siliconas), reguladores de crecimiento, antídotos u otros compuestos de efecto herbicida, tales como

- amidas e imidas de ácido alquilsulfonilglicólico sustituidas,
amidas e imidas de ácido alquilaminosulfonilglicólico
sustituidas, acetanilido-alquilsulfitos sustituidos,
anilinas sustituidas, azidas sustituidas,
5 ácidos ariloxicarboxílicos sustituidos, ácidos ariloxiticarboxílicos sustituidos, así como sus ésteres y amidas y tioamidas, alcoholes y alquenoles sustituidos, éteres sustituidos,
ácidos arsónicos y arsénicos sustituidos, así como sus
10 sales, ésteres y amidas, bencenosulfonamidas sustituidas, benzimidazoles sustituidos, benzisotiazoles sustituidos, dihidro-benzofuranil-alquilaminosulfonatos sustituidos, dióxidos de benztiadiazinona sustituidos,
15 benzoxacinas sustituidas, benzoxacinonas sustituidas, benzoxazolintionas sustituidas, benztiadiazoles sustituidos, ácidos benztiazolínalquilcarboxílicos sustituidos, así como sus sales, ésteres y amidas, biuretes sustituidos,
20 quinolinas sustituidas, carbamatos sustituidos, ácidos carboxílicos, tiocarboxílicos, alifáticos o cicloalifáticos sustituidos, así como sus sales, ésteres y amidas, ácidos carboxílicos, tiocarboxílicos, aromáticos sustituidos,
25 así como sus sales, ésteres y amidas,

- carbamoilalquiltiol o carbamoilalquilditiofosfatos
sustituidos,
quinazolinas sustituidas,
ácidos cicloalquilamidocarbatiólicos sustituidos, así como
5 sus sales ésteres y amidas,
cicloalquilcarbonamidati azoles sustituidos,
ácidos dicarboxílicos sustituidos, así como sus sales,
ésteres y amidas,
sulfonatos de dihidrobenzofuranilo sustituidos,
10 dihidropirandionas sustituidas,
disulfuros sustituidos,
dioxanos sustituidos,
sales de dipiridilio sustituidas,
ditiocarbamatos sustituidos, ácidos ditiiofosfóricos susti-
15 tuidos, así como sus sales, ésteres y amidas,
ácidos fluorencarboxílicos sustituidos, así como sus sales,
ésteres y amidas,
ureas sustituidas,
hexahidro-1-H-carbotioatos sustituidos,
20 hidantoinas sustituidas, hidracidas sustituidas,
sales de hidrazonio sustituidas,
hidrofuranos sustituidos,
isooxazolpirimidonas sustituidas,
imidazoles sustituidos, amidas de ácido imidazolidindion-
25 carboxílicas sustituidas,

- isotiazolpirimidonas sustituidas,
cetonas sustituidas,
naftoquinonas sustituidas, anhídridos de ácido naftálicos
sustituidos,
5 nitrilos alifáticos sustituidos,
nitrilos aromáticos sustituidos,
oxadiazoles sustituidos,
oxadiazolinonas sustituidas,
oxadiazinonas sustituidas, oxadiazolinas sustituidas,
10 oxadiazolidindionas sustituidas, oxazolidinas sustituidas,
oxadiazindionas sustituidas, oxazol-pirimidinonas
sustituidas,
fenoles sustituidos, así como sus sales y ésteres;
ácidos fosfónicos sustituidos, así como sus sales, ésteres
15 y amidas,
cloruros fosfónicos sustituidos,
fosfonalquilglicinas sustituidas,
fosfitas sustituidas,
ácidos fosfóricos sustituidos, así como sus sales, ésteres
20 y amidas,
piperidinas sustituidas,
pirazoles sustituidos,
ácidos pirazolalquilcarboxílicos sustituidos, así como
sus sales, ésteres y amidas,
25 sales de pirazolio sustituidas,

- pirazolionquilsulfatos sustituidos,
piridacinas sustituidas,
piridazonas sustituidas,
ácidos piridincarboxílicos sustituidos, así como sus sales,
5 ésteres y amidas,
piridinas sustituidas,
carboxilatos de piridina sustituidos,
piridinonas sustituidas,
pirimidinas sustituidas,
10 pirimidonas sustituidas,
ácidos pirrolidincarboxílicos sustituidos, así como sus sales, ésteres y amidas,
pirrolidinas sustituidas,
pirrolidonas sustituidas,
15 ácidos arilsulfónicos sustituidos, así como sus sales, ésteres y amidas, sulfamatos sustituidos,
estirenos sustituidos, sulfoniltoluidas sustituidas,
tetrahydro-oxadiazindionas sustituidas,
tetrahydro-oxadiazoldionas sustituidas,
20 tetrahidrometanoindenos sustituidos,
tetrahydro-oxadiazoltionas sustituidas,
tetrahidrotiadiazintionas sustituidas,
tetrahidrotiadiazoldionas sustituidas,
amidas de ácido tiocaboxílico aromáticas sustituidas,
25 tiobenzamidas sustituidas,

- ácidos tiocarboxílicos sustituidos, así como sus sales,
ésteres y amidas,
tiolcarbamatos sustituidos,
tioureas sustituidas,
5 ácidos tiofosfóricos sustituidos, así como sus sales, ésteres
y amidas,
triazinas sustituidas,
triazinonas sustituidas,
triazoles sustituidos,
10 uracilos sustituidos,
uretidinonas sustituidas, cloratos, azetidina carbotioatos
sustituidos.

Los últimos compuestos herbicidas pueden aplicarse tanto
antes como después de la aplicación de las sustancias activas
15 como tales o de las mezclas de las sustancias activas confor-
me a la invención.

La adición de estos agentes a los herbicidas conforme a la
invención puede efectuarse en una proporción en peso de 1:10
a 10:1. Lo mismo puede decirse de aceites, fungicidas, nema-
20 tocidas, insecticidas, bactericidas, antídotos y reguladores
del crecimiento.

Los agentes conforme a la invención pueden emplearse una o
varias veces, entre otros, antes de plantar, después de plantar,

antes de la siembra, antes de la emergencia, después de la emergencia o durante la emergencia de las plantas de cultivo o de las plantas indeseadas.

- 5 La cantidad de aplicación de los agentes conforme a la invención puede variar y depende en primer lugar de la clase de efecto deseado.

La cantidad de aplicación asciende, generalmente, a 0,1 a 15 kg o más, preferentemente 0,2 a 6 kg de sustancia activa por hectárea.

- 10 Las mezclas muestran un fuerte efecto herbicida por lo que se pueden emplear como herbicidas, o bien para combatir el crecimiento de plantas indeseadas. Que los agentes tengan un efecto selectivo o total depende en primera línea de la cantidad aplicada por unidad de área.

- 15 Por malas hierbas o bien plantas indeseadas se entiende toda planta mono o dicotiledónea que crece en lugares donde no se desea.

Así pueden combatirse con los agentes conforme a la invención gramíneas, tales como

- | | | |
|----|------------------|---------------|
| 20 | Cynodon spp. | Dactylis spp. |
| | Digitaria spp. | Avena spp. |
| | Echinochloa spp. | Bromus spp. |

- | | | |
|----|--|---------------------|
| | Setaria spp. | Uniola spp. |
| | Panicum spp. | Poa spp. |
| | Alopecurus spp. | Leptochloa spp. |
| | Lolium spp. | Brachiaria spp. |
| 5 | Sorghum spp. | Eleusine spp. |
| | Agropyron spp. | Cenchrus spp. |
| | Phalaris spp. | Aragrostis spp. |
| | Apera spp. | Phragmites communis |
| | y otros | |
| 10 | Cyperaceae, tales como | |
| | Carex spp. | Eleocharis spp. |
| | Cyperus spp. | |
| | Scirpus spp. | y otros. |
| | Malas hierbas dicotiledóneas, tales como | |
| 15 | malvaceae, por ejemplo | |
| | Abutilon theoprastrti | Hibiscus spp. |
| | Sida spp. | etc. |
| | Malva spp. | |
| | Compositiae, tales como | |
| 20 | Ambrosia spp. | Centaurea spp. |
| | Lactuca spp. | Tussilago spp. |
| | Senecio spp. | Lapsana communis |
| | Sonchus spp. | Tagetes spp. |
| | Xanthium spp. | Erigeron spp. |
| 25 | Iva spp. | Anthemis spp. |

- Galinsoga spp. Matricaria spp.
- Taraxacum spp. Argemisia spp.
- Chrysanthemum spp. etc.
- Bidens spp.
- 5 Cirsium spp.

Convolvulaceae, tales como

- Convolvulus spp. Cuscuta spp.
- Ipomoea spp. etc.
- Jaquemontia tamnifolia

10 Cruciferae, tales como

- Barbarea vulgaris Arabidopsis thaliana
- Brassica spp. Sescurainia spp.
- Capsella spp. Draba spp.
- Sisymbrium spp. Coronopus didymus
- 15 Thlaspi spp. Lepidium spp.
- Sinapis arvensis etc.
- Raphanus spp.

Geraniaceae, tales como

- Erodium spp. etc.
- 20 Geranium spp.

Portulacaceae, tales como

- Portulaca spp. etc.

- Primulaceae, tales como
Anagallis arvensis etc.
Lysimachia spp.
- Rubiaceae, tales como
5 Richardia spp. Diodia spp.
Gallium spp. etc.
- Scrophulariaceae, tales como
Linaria spp. Digitalis spp.
Veronica spp.
- 10 Solanaceae, tales como
Physalis spp. Nicandra spp.
Solanum spp. etc.
Datura spp.
- Urticaceae, tales como
15 Urtica spp.
- Violaceae, tales como
Viola spp. etc.
- Zygophyllaceae, tales como
Tribulus terrestris etc.
- 20 Euphorbiaceae, tales como
Mercurialis annua Euphorbia spp.

| | | |
|----|----------------------------|-------------------|
| | Umbelliferae, tales como | |
| | Daucus carota | Ammi majus |
| | Aethusa cynapium | etc. |
| | Commelinaceae, tales como | |
| 5 | Commelina spp. | etc. |
| | Labiatae, tales como | |
| | Lamium spp. | etc. |
| | Galeopsis spp. | |
| | Leguminosae, tales como | |
| 10 | Medicago spp. | Sesbania exaltata |
| | Trifolium spp. | Cassia spp. |
| | Vicia spp. | etc. |
| | Lathyrus spp. | |
| | Plantaginaceae, tales como | |
| 15 | Plantago spp. | etc. |
| | Polygonaceae, tales como | |
| | Polygonum spp. | Fagopyrum spp. |
| | Rumex spp. | etc. |
| | Aizoaceae, tales como | |
| 20 | Mollugo verticillata | etc. |
| | Amaranthaceae, tales como | |
| | Amaranthus spp. | etc. |

- Boraginaceae, tales como
Amsinckia spp. Anchusa spp.
Myostis spp. etc.
Lithospermum spp.
- 5 Caryophyllaceae, tales como
Stellaria spp. Silene spp.
Spergula spp. Cerastium spp.
Saponaria spp. Agrostemma githago
Scleranthus annuus etc.
- 10 Chenopodiaceae, tales como
Chenopodium spp. Atriplex spp.
Kochia spp. Monolepis nuttalisana
Salsola Kali etc.
- Lythraceae, tales como
15 Cuphea spp. etc.
- Oxalidaceae, tales como
Oxalis spp.
- Ranunculaceae, tales como
Ranunculus spp. Adonis spp.
20 Delphinium spp. etc.
- Papaveraceae, tales como
Papaver spp. etc.
Fumaria officinalis

Los nuevos agentes pueden emplearse en cultivos de cereales, tales como

| | | |
|---|---------------|-------------------|
| | Avena spp. | Sorghum |
| | Triticum spp. | Zea mays |
| 5 | Hordeum spp. | Panicum miliaceum |
| | Secale spp. | Oryza spp. |

y en cultivos de dicotiledóneas, tales como

| | | |
|----|-----------------------|-----------------|
| | Cruciferae, p.ej. | |
| | Brassica spp. | Raphanus spp. |
| 10 | Sinapis spp. | Lepidium spp. |
| | Compositae, p.ej. | |
| | Lactuca spp. | Carthamus spp. |
| | Helianthus spp. | Scorzonera spp. |
| | Malvaceae, p.ej. | |
| 15 | Gossypium hirsutum | |
| | Leguminosae, p.ej. | |
| | Medicago spp. | Phaseolus spp. |
| | Trifolium spp. | Arachis spp. |
| | Pisum spp. | Glycine Max. |
| 20 | Chenopodiaceae, p.ej. | |
| | Beta vulgaris | |
| | Spinacia spp. | |
| | Solanaceae, p.ej. | |
| | Solanum spp. | Capsicum annuum |
| 25 | Nicotiana spp. | |

Linaceae, p.ej.

Linum spp.

Umbelliferae, p.ej.

Petroselinum spp.

Apium graveolens

5

Daucus carota

Rosaceae, p.ej.

Fragaria

Cucurbitaceae, p.ej.

Cucumis spp.

Cucurbita spp.

10

Liliaceae, p.ej.

Allium spp.

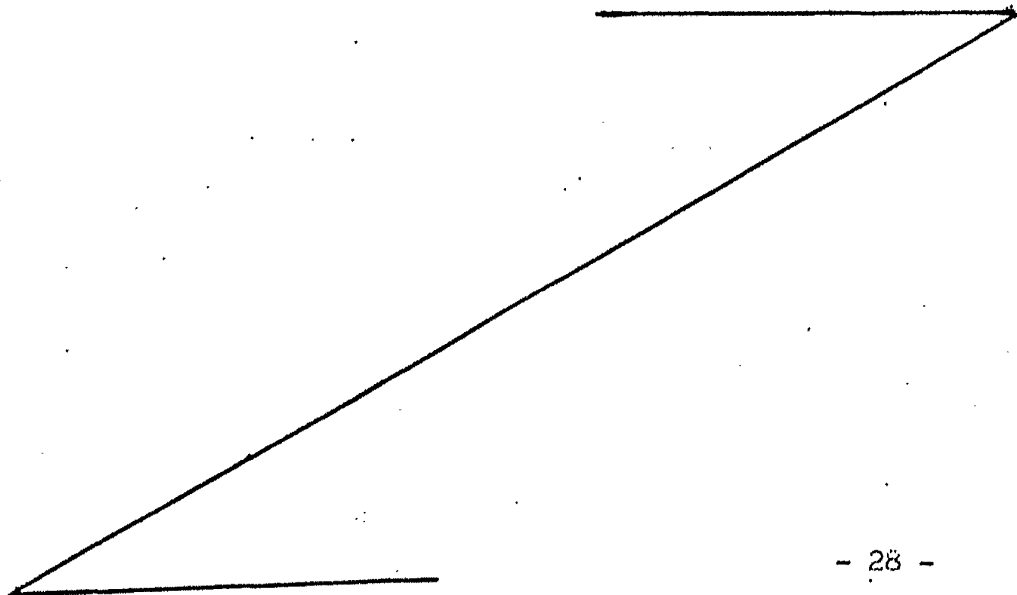
Vitaceae, p.ej.

Vitis vinifera

Bromeliaceae, p.ej.

15

Ananas sativus



Ejemplo 2

En el invernadero se llena tierra arenosa y arcillosa en
tiestos experimentales y se siembra con las semillas de
diferentes plantas.

5 Inmediatamente después se trata con

- I N,N-dialilamida de ácido O-(isopropilaminosulfonil)-
glicólico
- II N,N-dialilamida de ácido O-(etilaminosulfonil)-glicólico
- 10 III N,N-dialilamida de ácido O-(n-propilaminosulfonil)-
glicólico
- IV N,N-dialilamida de ácido O-(n-butilaminosulfonil)-
glicólico
- V N,N-dialilamida de ácido O-(sec-butilaminosulfonil)-
glicólico
- 15 VI N,N-dialilamida de ácido O-(metilaminosulfonil)-glicólico
y
- VII N,N-dialil-2-cloroacetamida
- IX N-butil-1-il-3-anilida de ácido O-(i-propil-aminosul-
fonil)-glicólico
- 20 como sustancias activas comparativas.

La cantidad de aplicación asciende en cada caso a 3 kg de
sustancia activa por hectárea, estando las sustancias activas
en cada caso dispersadas o emulsionadas en 500 l de agua por
hectárea.

Al cabo de 4 a 5 semanas se comprobó que las sustancias activas I a VI mostraron una mejor compatibilidad con las plantas de cultivo Brassica napus y Beta vulgaris que el compuesto IX y un mejor efecto herbicida que la sustancia activa VII.

El resultado del experimento se indica en la tabla siguiente:

| | sustancia activa | I | II | III | IV | V | VI | VII | IX |
|----|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| | kg/ha | | | | | | | | |
| | <u>plantas útiles</u> | | | | | | | | |
| 10 | Brassica napus | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 20 |
| | Beta vulgaris | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 30 | 5 |
| | Zea mays | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 40 |
| | Soja hispida | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| 15 | Gossypium hirsutum | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| | <u>plantas indeseadas</u> | | | | | | | | |
| | Lolium perenne | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90 | 85 | 100 |
| | Echinochloa crus galli | 100 | 95 | 100 | 100 | 95 | 85 | 80 | 95 |
| 20 | Avena fatua | 80 | 80 | 100 | 100 | 95 | 70 | 70 | 80 |

0 = sin daño

100 = destrucción total

Ejemplo 3

En el invernadero se tratan diferentes plantas cuando tienen una altura de 8 a 16 cm con las sustancias activas I a VII y con VIII (N,N-dialilamida de ácido O-(2-cloroetilaminosulfonil)-glicólico).

La cantidad de aplicación asciende en cada caso a 3 kg de sustancia activa por hectárea, estando las sustancias activas en cada caso dispersadas o emulsionadas en 500 l de agua por hectárea.

Al cabo de 2 a 3 semanas se comprobó que las sustancias activas I a VI y la sustancia activa VIII mostraron una mejor compatibilidad con las plantas de cultivo y un mejor efecto herbicida que la sustancia activa VII.

El resultado del experimento se indica en la tabla siguiente:

| sustancia activa | I | II | III | IV | V | VI | VII | IX |
|---------------------------|--------------------------|----|-----|----|----|----|-----|-----|
| <u>plantas útiles</u> | | | | | | | | |
| Brassica napus | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 |
| Beta vulgaris | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 | 0 |
| <u>plantas indeseadas</u> | | | | | | | | |
| Lolium perenne | 95 | 85 | 90 | 90 | 90 | 70 | 50 | 90 |
| Echinochloa crus galli | 85 | 80 | 80 | 90 | 80 | 70 | 60 | 100 |
| Avena fatua | 80 | 75 | 80 | 85 | 80 | 60 | 45 | 80 |
| 0 = sin daño | 100 = destrucción total. | | | | | | | |

Ejemplo 4

En el invernadero se llenan tiestos experimentales con tierra arenosa y arcillosa y se siembran con diferentes semillas. Inmediatamente después se efectúa el tratamiento con N,N-dialilamida de ácido O-(2-cloroetilaminosulfonil)-glicólico (VIII) en comparación con N,N-dialil-cloro-acetamida (VII). La cantidad de aplicación asciende en cada caso a 2 kg de sustancia activa por hectárea, estando las sustancias activas en cada caso dispersadas o emulsionadas en 500 l de agua por hectárea.

Al cabo de 4 a 5 semanas se comprobó que la sustancia activa VIII mostró una mejor compatibilidad con las plantas de cultivo y un mejor efecto herbicida que la sustancia activa VII.

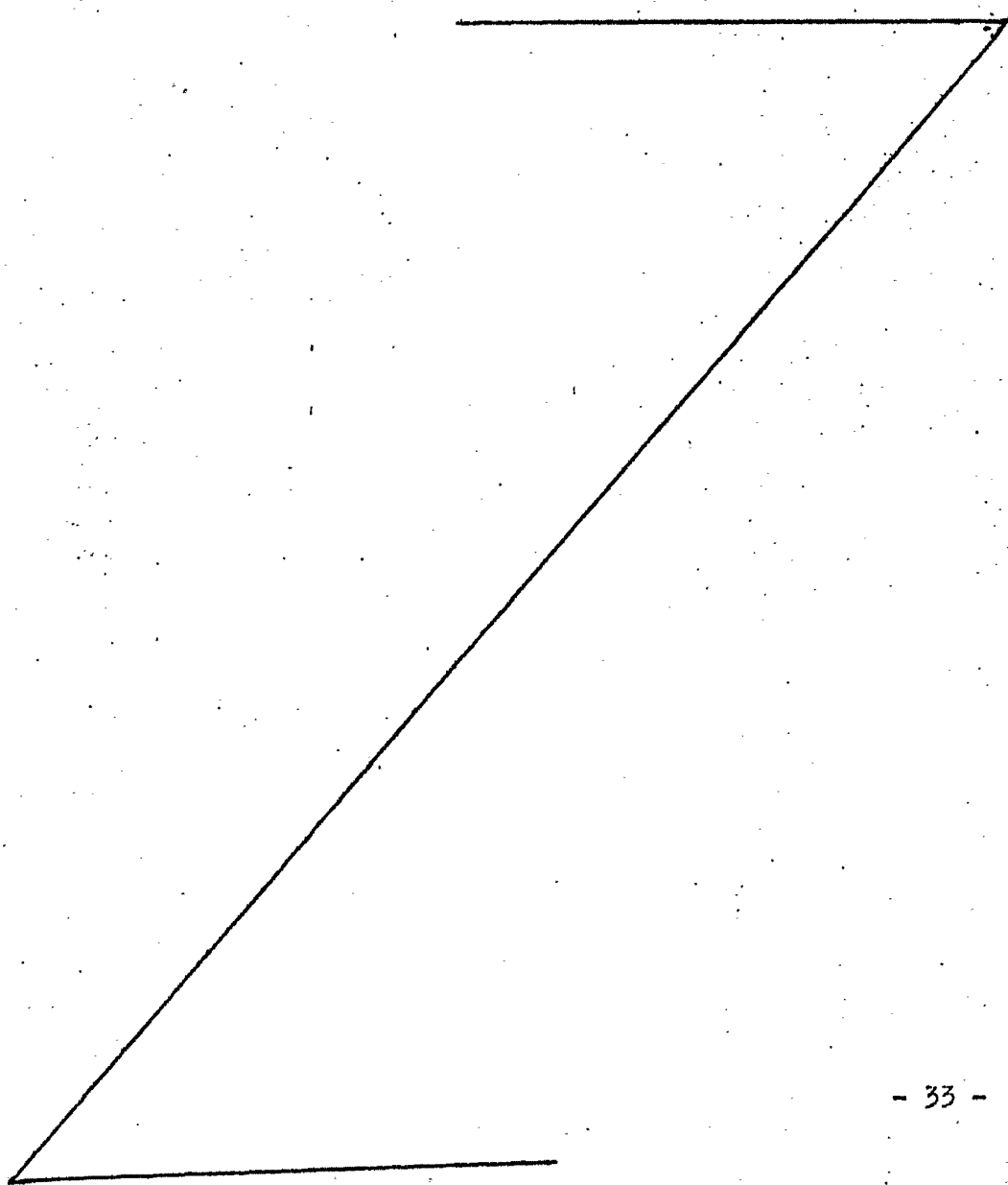
El resultado del experimento se indica en la tabla siguiente:

| 15 | sustancia activa | VIII | VII |
|----|---------------------------|------|-----|
| | kg/ha | 2 | 2 |
| | <u>plantas útiles</u> ... | | |
| | Brassica napus | 0 | 5 |
| | Beta vulgaris | 0 | 20 |
| 20 | Zea mays | 0 | 0 |
| | Glycine max | 0 | 0 |
| | Gossypium hirsutum | 0 | 0 |
| | Hordeum vulgare | 5 | 20 |
| | Triticum aestivum | 10 | 35 |

| | | |
|------------------|------|-----|
| sustancia activa | VIII | VII |
| kg/ha | 2 | 2 |

plantas indeseadas

| | | | |
|---|------------------------|----|----|
| | Lolium perenne | 95 | 70 |
| 5 | Echinochloa crus galli | 95 | 65 |
| | Avena fatua | 90 | 60 |



Ejemplo 5

En el invernadero se tratan diferentes plantas cuando tienen una altura de crecimiento de 6 a 8 cm con las siguientes sustancias activas

- 5 X N,N-dialilamida de ácido O-(dimetilaminosulfonil)-glicólico
 - XI N,N-dialilamida de ácido O-(metil-etilaminosulfonil)-glicólico
 - XII N,N-dialilamida de ácido O-(dietilaminosulfonil)-glicólico
- 10

en cada caso dispersadas o emulsionadas en 500 l de agua por hectárea. La cantidad de aplicación asciende en cada caso a 6 kg/ha de sustancia activa. Durante el ensayo se dan 12 a 24 mm de precipitación, con excepción de Echinochloa crus galli que recibe 110 mm.

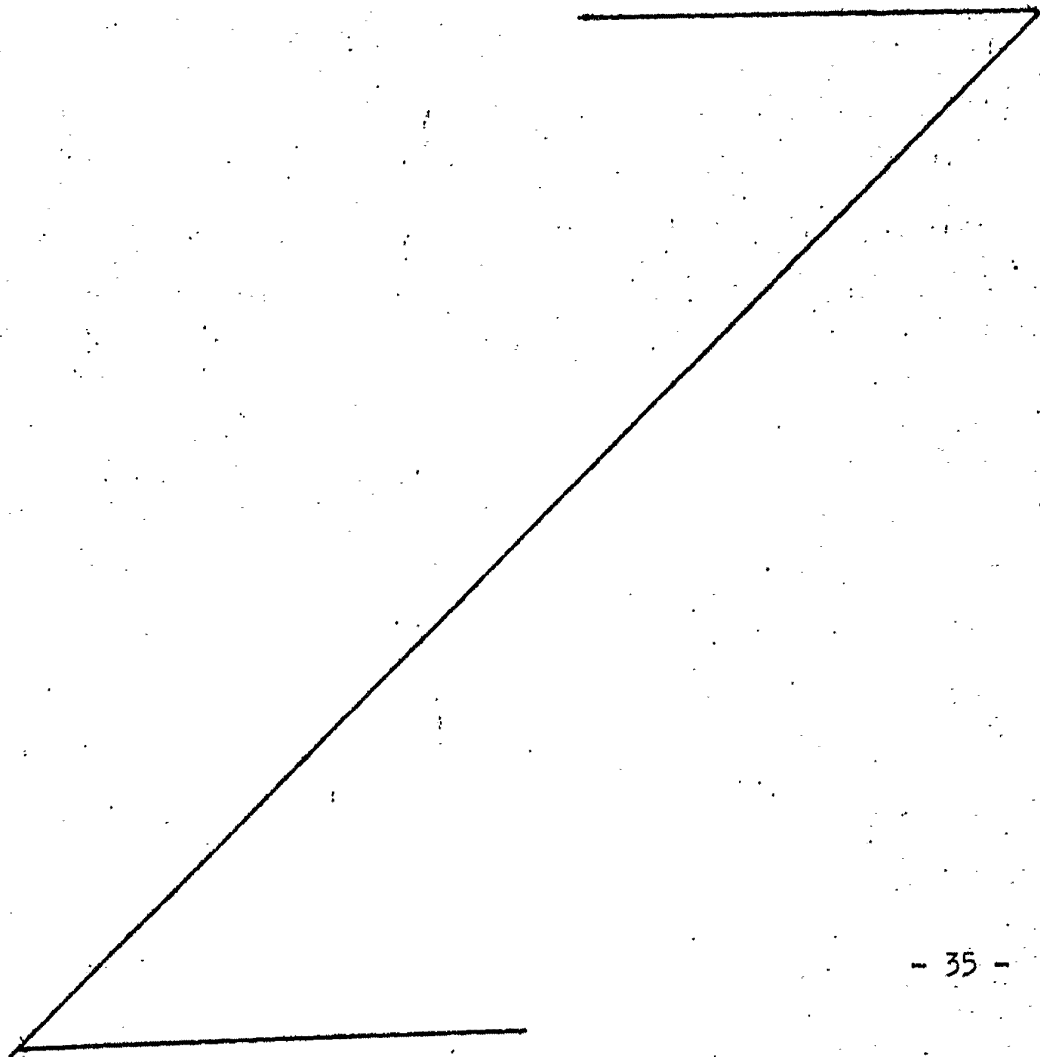
15

Al cabo de 2 a 3 semanas se comprobó que las sustancias activas X, XI y XII muestran un efecto herbicida satisfactorio hasta bueno, teniendo una buena compatibilidad con la planta de cultivo.

20 El resultado del experimento se indica en la tabla siguiente:

TABLA

| | X | XI | XII |
|---------------------------|-----|-----|-----|
| sustancia activa | | | |
| kg/ha | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| <hr/> | | | |
| <u>planta útil</u> | | | |
| 5 Triticum aestivum | 0 | 0 | 0 |
| <u>plantas indeseadas</u> | | | |
| Echinochloa crus galli | 80 | 88 | 90 |
| Alopecurus myosuroides | 70 | 78 | 60 |



Ejemplo 6

En el invernadero se llenan tiestos experimentales con tierra arenosa y arcillosa y se siembran con diferentes semillas. Inmediatamente después se trata con las siguientes sustancias activas

- 5
- X N,N-dialilamida de ácido O-(dimetilaminosulfonil)-glicólico
 - XI N,N-dialilamida de ácido O-(metil-etilaminosulfonil)-glicólico
 - 10 XII N,N-dialilamida de ácido O-(dietilaminosulfonil)-glicólico
 - XIII N,N-dialilamida de ácido O-(metil-2-chloroetilaminosulfonil)-glicólico

15 dispersadas o emulsionadas en cada caso en 500 l de agua por hectáreas. La cantidad de aplicación asciende en cada caso a 3,0 kg/ha de sustancia activa. Durante el ensayo se dan 15 a 25 mm de precipitación.

20 Al cabo de 4 a 5 semanas se comprobó que las sustancias activas X, XI, XII y XIII mostraron un fuerte efecto herbicida sobre *Alupecurus myosuroides* teniendo una plena tolerancia frente a *Sinapis alba*.

El resultado del experimento se indica en la tabla siguiente:

TABLA

| sustancia activa | X | XI | XII | XIII |
|--------------------------|-----|-----|-----|------|
| kg/ha | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Sinapis alba | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 Alopecurus myosuroides | 80 | 98 | 98 | 90 |

El resultado señala que las sustancias activas se prestan para combatir gramíneas indeseadas en cultivos de plantas dicotiledóneas.



Ejemplo 7

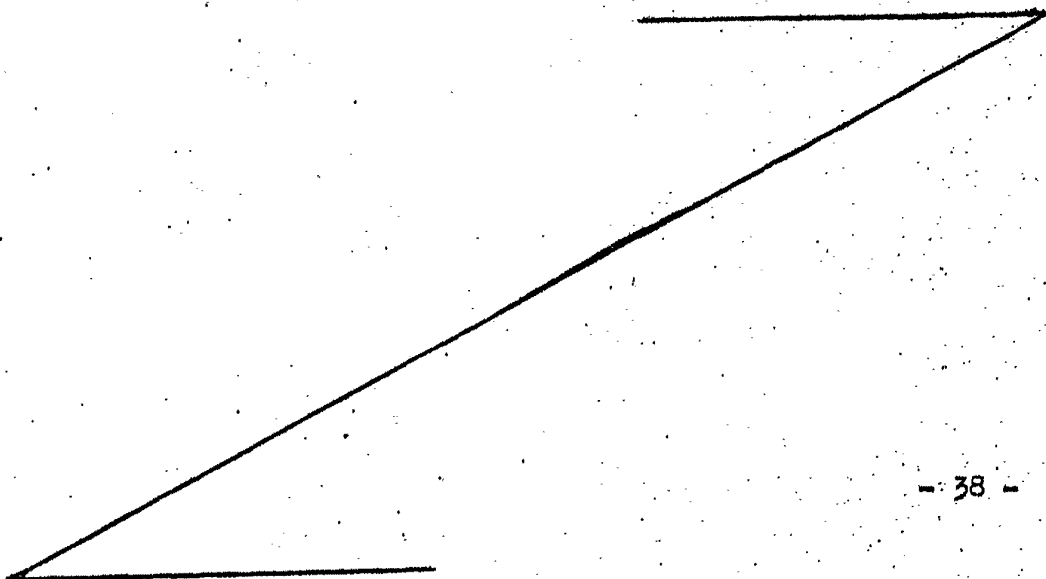
En el invernadero se tratan diferentes plantas que tienen una altura de crecimiento de 2 a 7 cm con la siguiente sustancia activa

- 5 VIII N,N-dialilamida de ácido O-(2-cloroetilaminosulfonyl)-glicólico

10 en cada caso dispersada o emulsionada en 500 l de agua por hectárea. La cantidad de aplicación asciende a 0,8 o bien 1,0 kg/ha de sustancia activa. Durante el ensayo se dan 80 a 100 mm de precipitación.

Al cabo de 3 a 4 semanas se comprobó que 0,8 kg/ha de la sustancia activa VIII tuvieron un fuerte efecto herbicida y 1,0 kg/ha una buena compatibilidad con las plantas de cultivo.

15 El resultado del experimento se indica en la tabla siguiente:

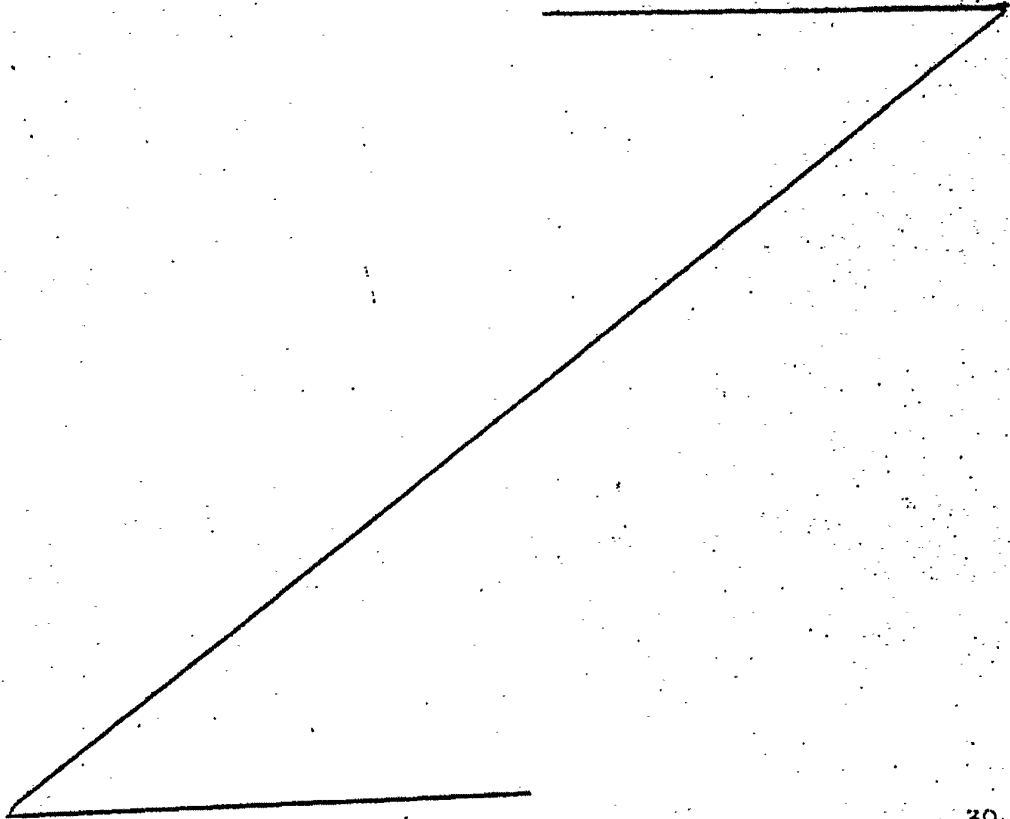


TABLA

| sustancia activa | | VIII |
|---------------------------|------------------------|------|
| kg/ha | | 1,0 |
| <u>plantas útiles</u> | | |
| 5 | Gossypium hirsutum | 0 |
| | Zea mays | 0 |
| <u>plantas indeseadas</u> | | |
| | Alopecurus myosuroides | 90 |
| | Digitaria sanguinalis | 100 |
| 10 | Setaria faberii | 100 |

0 = sin daño

100 = destrucción total



Ejemplo 8

90 partes en peso del compuesto I se mezclan con 10 partes en peso de N-metil- γ -pirrolidona obteniendo así una solución apropiada para ser aplicada en forma de gotas minúsculas.

5 Ejemplo 9

20 partes en peso del compuesto II se disuelven en una mezcla que se compone de 80 partes en peso de xilol, 10 partes en peso del producto de adición de 8 a 10 moles de óxido de etileno a 1 mol de N-monoetanolamida de ácido oleico, 5 partes en peso de la sal cálcica del ácido dodecibencenosulfónico y 5 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo la solución finamente en 100 000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02 por ciento en peso de la sustancia activa.

Ejemplo 10

20 partes en peso del compuesto III se disuelven en una mezcla compuesta de 40 partes en peso de ciclohexanona, 30 partes en peso de isobutanol, 20 partes en peso del producto de adición de 7 moles de óxido de etileno a 1 mol de isooctilfenol y 10 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 100 000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02 por ciento en peso de la sustancia activa.

Ejemplo 11

20 partes en peso del compuesto IV se disuelven en una mezcla compuesta de 25 partes en peso de ciclohexanol, 65 partes en peso de una fracción de aceite mineral del punto de ebullición 210 hasta 280°C y 10 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 100 000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02 por ciento en peso de la sustancia activa.

Ejemplo 12

20 partes en peso de la sustancia activa VI se mezclan bien con 3 partes en peso de la sal sódica del ácido diisobutilnaftalín-4-sulfónico, 17 partes en peso de la sal sódica de un ácido ligninosulfónico de una lejía residual sulfítica y 60 partes en peso de silicagel pulverulento y se molturan en un molino de martillos. Distribuyendo finamente la mezcla en 20 000 partes en peso de agua se obtiene un caldo pulverizable que contiene un 0,1 por ciento en peso de la sustancia activa.

Ejemplo 13

3 partes en peso del compuesto I se mezclan íntimamente con 97 partes en peso de caolín finamente particulado. Se obtiene de esta manera un agente de espolvoreo que contiene un 3 por ciento en peso de la sustancia activa.

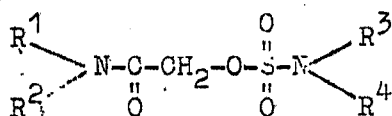
Ejemplo 14

30 partes en peso del compuesto II se mezclan íntimamente con una mezcla de 92 partes en peso de silicagel pulverulento y 8 partes en peso de aceite de parafina pulverizado sobre la superficie de dicho silicagel. De esta manera se obtiene una preparación de la sustancia activa con buena adherencia.

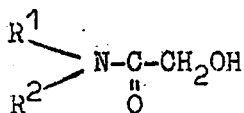
N O T A.-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el Número P 24 31 582.0 de fecha 1 de julio del año 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AMIDAS DE ACIDO O-(AMINO SULFONIL)-GLICOLICO, DE EFECTO HERBICIDA; caracterizándose por lo siguiente:

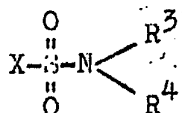
1. Procedimiento para la obtención de amidas de ácido O-(amino-sulfonil)-glicólico de efecto herbicida de la fórmula general



- 5 en la que R¹ y R² significan un radical alquilo, alquénilo, alquinilo, halógeno-alquilo o cicloalquilo y R³ y R⁴ significan hidrógeno un radical alquilo, alquénilo, alquinilo, cicloalquilo o halógeno-alquilo, caracterizado porque se hace reaccionar una amida de ácido glicólico de fórmula



- 10 en la que R¹ y R² tienen los significados arriba indicados con un haluro de aminosulfonilo de fórmula



- en la que R³ y R⁴ tienen los significados arriba indicados y X significa cloro o bromo.

2. Procedimiento para la obtención de amidas de ácido
O-(aminosulfonil)-glicólico, de efecto herbicida, tal
y como queda sustancialmente descrito en la presente Me-
moría,

5

Esta Memoria consta de 43 hojas escritas a má-
quina por una sólo cara.

30 JUN. 1975

Madrid,

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MOJER
Firmado: L. Garcia Fernández

