

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

439459

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CLOROACETANILIDAS SILILADAS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a cloroacetanilidas N-substituidas que contienen Si, al procedimiento para prepararlas, a agentes fitoinfluentes que contienen como materias activas estos nuevos compuestos y al procedimiento para combatir selectivamente las malas hierbas en las plantaciones de cultivo con empleo de las nuevas materias activas o de agentes que las contienen.

5.

Se han dado a conocer ya por la literatura halogenacetanilidas de acción herbicida. Como estado de la técnica en este aspecto cabe remitir a las patentes siguientes: patentes francesas 1.337.529 y 1.419.116;

10.

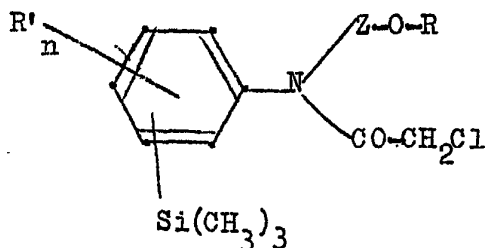
patente belga 746.288; patentes norteamericanas 2.863.752, 3.442.945 y 3.547.620; y DOS 2.212.268, 2.305.495 y 2.328.340.

5. En una parte de estas patentes se discuten las relaciones entre la actividad herbicida y la constitución química de la materia activa. De ello es visible que ya modificaciones insignificantes de la constitución son capaces de influir considerablemente en el espectro de acción y en la aptitud de empleo en ciertas plantaciones de cultivo.
- 10.

Halogenalcanoilánilidas provistas de silicio no se habían descrito nunca hasta ahora.

15. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que dichas nuevas materias activas, conformes al invento aquí expuesto, son claramente superiores en sus propiedades de materia, por ejemplo en la lucha selectiva contra las malas hierbas en determinadas plantaciones de cultivo, a las N-alcoxialquil-halogenacetanilidas de la literatura citada antes, introducidas en el comercio.

20. Las nuevas silil-cloroacetanilidas N-sustituidas conformes a este invento corresponden a la fórmula I



(I)

25.

en la que

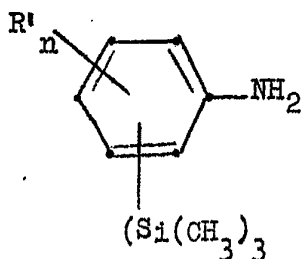
5. R significa un grupo alquílico inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo, un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, un grupo $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ o un grupo trimetilsilílico,
- Z significa una cadena alquilénica lineal o ramificada, con 3 átomos de C a lo sumo,
10. R' significa halógeno, alquilo o alcoxilo inferior con 3 átomos de C a lo sumo o trimetilsililo
- y
- n significa el número 0 ó 1.

Entre estos compuestos son destacables aquellos en los que $n = 0$, el grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ se halla en posición orto y Z constituye el grupo metilónico, como la N-metoximetil-2-trimetilsilil-cloroacetanilida y los análogos respectivos de N-etoximetilo, N-propoximetilo y N-isopropoximetilo.

15.

Las nuevas materias activas de la fórmula I se preparan según este invento haciendo reaccionar una anilina substituída de la fórmula II

20.

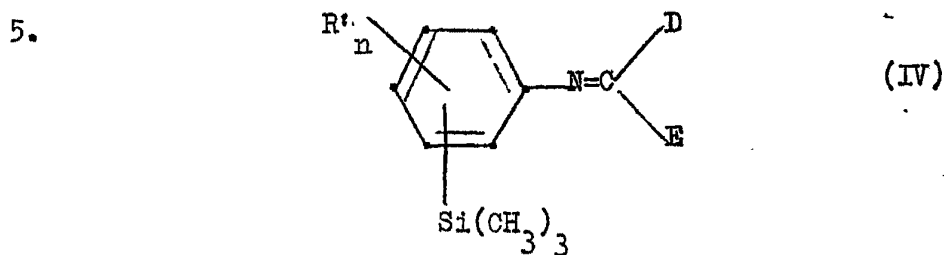


25.

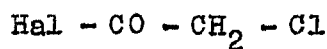
con un aldehído o una cetona de la fórmula



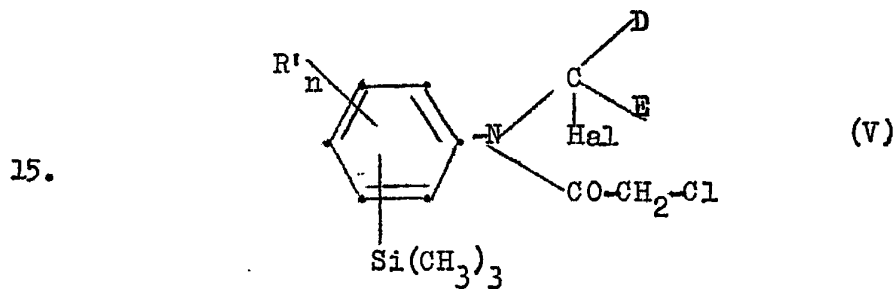
para formar una base de Schiff de la fórmula



10. adicionando al enlace doble un haluro de cloroacetilo



con formación de un producto de la fórmula V



y haciendo reaccionar éste con un alcohol de la fórmula HO-R en presencia de una base, para obtener el producto final de la fórmula I.

20. En las fórmulas anteriores, Hal significa un átomo de halógeno, preferentemente cloro o bromo, y D y E significan cada uno hidrógeno o radicales de hidrocarburo alifáticos monovalentes que junto con el átomo de C en que radican constituyen el radical -Z-OR o una fase previa de éste.

25.

El significado de los demás substituyentes, R, R', y n, corresponde a la definición que se ha hecho para la fórmula I.

5. Una variante de este procedimiento consiste en hidrogenar catalíticamente la base Schiff de la fórmula IV y acilar, por reacción con un cloroacetilhaluro, la amina secundaria formada.

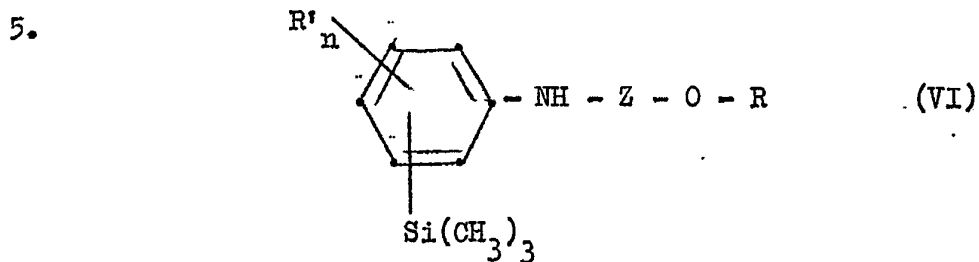
De preferencia se emplea como compuesto III el formaldehído en forma de paraformaldehído.

10. La primera etapa de reacción para formar la base Schiff se efectúa preferentemente a la presión normal, a temperaturas de 50 a 120° C, en presencia de aminas terciarias (como la trimetilamina) y en disolventes orgánicos tales que permitan separar por destilación azeotrópica el agua formada en la reacción (por ejemplo, benceno, tolueno, etc.) Se origina así principalmente el trimero de la base de Schiff. La cloroacetilación se realiza ventajosamente a la presión normal, a temperatura de -20 a +150° C y en disolventes apróticos de la serie de los hidrocarburos, como el benceno y el tolueno.
- 15.
- 20.

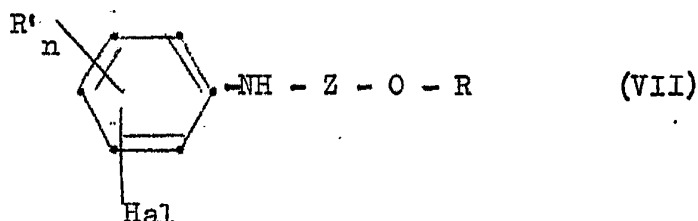
25. Por último, la reacción del producto de la fórmula V con un alcohol HO-R se realiza a 20 - 150° C, igualmente en disolventes apróticos como el benceno y el tolueno y de preferencia en presencia de aminas terciarias, como la trietilamina.

Según otro método, se puede llegar también a las nuevas materias activas de la fórmula I si en la anilina de partida de la fórmula II se introduce el grupo -Z-O-R por medio de un compuesto que disocie este grupo

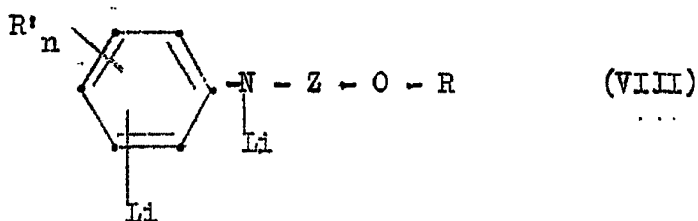
(por ejemplo, mediante un haluro de alquilo o un éster de ácido p-toluensulfónico) y luego se acila como se ha descrito antes con un haluro de cloroacetilo el producto intermedio de la fórmula VI



10. Otro método consiste en partir de un derivado de anilina halogenado en el núcleo, de la fórmula



15. convertir éste, con dos moles de butil-litio, en el compuesto de la fórmula

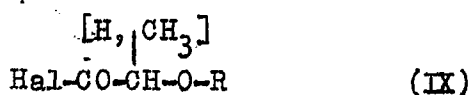


20. sililar doblemente por reacción con halogentrimetilsilano $\text{Hal-Si}(\text{CH}_3)_3$ con desdoblamiento de 2 moles de LiHal , disociar por saponificación el grupo trimetilsilílico radicado en el nitrógeno y acilar con haluro de cloroacetilo, de la manera que se ha descrito antes, el producto inter-

medio de la fórmula VI que se origina.

Por último, se llega también a productos finales de la fórmula I en los que la cadena alquilénica Z presenta a lo menos dos átomos de C, monoacilando la anilina de partida de la fórmula II con un haluro de ácido de la fórmula IX

5.



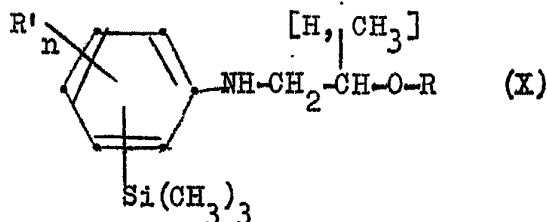
en la que

10.

R tiene el mismo significado que en la fórmula I,

hidrogenando luego el grupo -CO- con un hidruro de metal (preferentemente con LiAlH_4) para obtener el producto intermedio de la fórmula X

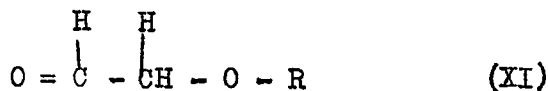
15.



20.

y acilando otra vez este último con un haluro de cloroacetilo, para obtener el producto final deseado. La fórmula X comprende una parte de los compuestos de la fórmula VI. Productos intermedios de la fórmula VI en que Z significa una cadena alquilénica con dos átomos de C a lo menos, lineal o ramificada, pueden sintetizarse también por condensación de la anilina substituída II con un compuesto de carbonilo XI

25.



- (en la que también uno de los dos átomos de hidrógeno que se representan aislados puede significar un grupo CH₃)
5. e hidrogenación catalítica, simultánea o consecutiva, de la zometina así obtenida.
- Todas las reacciones pueden efectuarse en presencia o ausencia de disolventes o diluentes inertes para los partícipes de la reacción. Entran en cuenta,
10. por ejemplo, los siguientes: hidrocarburos alifáticos, aromáticos o halogenados, como benceno, tolueno, xilenos, éter de petróleo, etc.; éteres y compuestos etéreos, como el éter dialquílico, el dioxano y el tetrahydrofurano; y asimismo mezclas de estos disolventes entre sí.
15. En calidad de agentes de cloroacetilación apropiados se emplean los haluros de cloroacetilo, de preferencia al cloruro o el bromuro. Las temperaturas para la reacción se hallan entre -30° y +200° C, y preferentemente entre -15° y +80° C. La cloroacetilación se realiza
20. preferentemente en presencia de un agente aceptor de ácido. Como tal entran en cuenta las aminas terciarias, como las trialquilaminas (por ejemplo, trietilamina, piridina y bases piridínicas) o bases inorgánicas, como los óxidos, hidróxidos, hidrocarbonatos y carbonatos de metales
25. alcalinos y alcalinotérreos. A título de agente aceptor de ácido puede servir también la respectiva anilina de la fórmula II, VI o X, la cual debe emplearse en exceso en este caso.

- Las materias de partida de la fórmula II son en parte conocidas; así, las tres trimetilsilil-anilinas isómeras han sido descritas en Journal Am. Chem. Soc. 74, pág. 253 (1952). Otras materias de partida correspondientes de esta fórmula II son fácilmente preparables de manera análoga y a partir de ellas igualmente las bases de Schiff de la fórmula IV y los compuestos de las fórmulas VI y X que sirven de productos intermediarios o respectivamente de materias de partida. Asimismo son conocidas las materias de partida de la fórmula VII.

- El ejemplo que sigue ilustra la preparación según este invento de una de las nuevas materias activas de la fórmula I. Otras materias activas que han sido preparadas por uno de los métodos ya descritos se reseñan en la tabla que se adjunta. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Los productos finales que se obtienen son solubles en los disolventes orgánicos usuales y tienen buena estabilidad.

Ejemplo 1

- a) Se hierven en el separados de agua hasta que ya no se segrega más agua 49,6 g de 2-trimetil-silil-anilina, 12,6 g de paraformaldehído y 3 cc de una solución acuosa al 40 % de trimetilamina, en 300 cc de tolueno.
- Se evapora en un evaporador giratorio el contenido del matraz y a continuación se destila en vacío. A 20 Torr y 105-125° pasa una mezcla de 2-trimetil-silil-fenil-N-metilen-amina monómera y trímera.

El destilado cristaliza casi por completo al

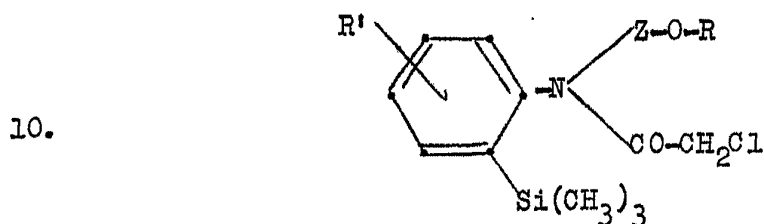
5. cabo de algún tiempo, con formación del trómero. Este tiene un punto de fusión de 128-130° y muestra en el espectro NMR un silglete alrededor de 4,4 ppm (6H), aparte de las señales que cabía esperar en 7,5 ppm (multiplete, 12H) y 0,3 ppm (singlete, 27H). Queda así demostrada la estructura hexahidrotiacínica del cristalizado.
10. b) Se depositan en 150 cc de benceno absoluto 169,5 g de cloruro de cloroacetilo y se instila, refrigerando, una solución de 266 g de la base de Schiff preparada según a), disueltos en 150 cc de benceno absoluto. La temperatura puede subir aquí hasta 60°. Terminada la instilación, se agita en reflujo por una hora todavía y luego se enfría hasta +50° aproximadamente. A esta temperatura se agregan 187,5 cc de metanol absoluto y a continuación se hace hervir la mezcla. Luego se aparta el baño calefactor y se instilan 159 g de trietilamina absoluta. La reacción que entonces se desarrolla es fuertemente exotérmica. Regulando la rapidez de instilación puede mantenerse bien bajo control la intensidad de la ebullición.
15. Al final de la adición de amina se agita por unos 15 minutos todavía, a temperatura de reflujo. A continuación se evapora el disolvente todo lo posible y se trata con éter y agua la papilla que queda. La fase
20. etérea separada se lava todavía tres veces con agua y luego se seca y se concentra. El aceite que queda después de evaporar íntegramente el éter es N-cloroacetil-N-metiloximetil-2-trimetilsilil-anilina pura, de $n_D^{20} = 1,5343$ y punto de ebullición 135-137° / 0,6 Torr.
- 25.

<u>Análisis:</u>	C calc.	54.7	hall.	54,8 %
	H "	7,05	"	6.9 %
	N "	4.90	"	5.1 %

La sustancia cristaliza después de reposo pro-
 5. longado; punto de fusión: 40-45°.

Tabla

Compuesto de la fórmula



Compues- to N°	Z	R	R'	Datos físicos
1	-CH ₂ -	CH ₃	H	p.f. 40-45°; p.eb. 135-137°/0,6 Torr
2	-CH ₂	C ₂ H ₅	H	p.eb. 85-88°/0,005 Torr
3	-CH ₂ -	n-C ₃ H ₇	H	" 106°/0,015 Torr
4	-CH ₂ -	i-C ₃ H ₇	H	" 115-117°/0,25 Torr
5	-CH ₂ -	n-C ₄ H ₉	H	" 125°/0,01 Torr
6	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	H	
7	-CH ₂ -CH ₂ -	C ₂ H ₅	H	
8	-CH ₂ -CH ₂	C ₃ H ₇	H	
9	-CH ₂ -CH ₂	n-C ₄ H ₉	H	
10	-CH ₂ -CH ₂ - CH ₃	CH ₃	H	
11	-CH-CH ₂ - CH ₃	C ₂ H ₅	H	

Compuesto nº	Z	R	R'	Datos físicos
12	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C_3H_7	H	
13	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	H	
14	$\text{-CH}_2\text{-}$	CH_3	$p\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	
15	$\text{-CH}_2\text{-}$	C_2H_5	$p\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	
16	$\text{-CH}_2\text{-}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$p\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	
17	$\text{-CH}_2\text{-}$	CH_3	$o\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	
18	$\text{-CH}_2\text{-}$	C_2H_5	$o\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	
19	$\text{-CH}_2\text{-}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$o\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	
20	$\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	H	
21	$\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	H	p. eb. 145 ^o /0.01 Torr
22	$\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-(CH}_2)_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	H	

Las materias activas de este invento son compuestos estables y tienen, particularmente antes de la emergencia de las plantas, muy buenas propiedades herbicidas contra las gramíneas, como el mijo y las plantas miliares de los géneros Setaria, Echinochloa, Digitaria, etc., contra las ciperáceas, contra los herbajos, como las especies de Lolium y la avena loca, y también contra muchas especies de malas hierbas dicotiledóneas, como Amaranthus, Sesbania, Datura, Chrysanthemum Ipomoea, Galium, Sinapis, Pastinaca, etc., sin que se perjudique la planta de cultivo prevista para la aplicación de la materia activa. A

- título de plantas de cultivo cabe señalar especialmente la soja, el agodón, el maíz, la alfalfa, la remolacha azucarera, el girasol y asimismo las especies cerealísticas, como la cebada y el trigo. Los compuestos con la cadena alquilénica Z ramificada presentan acción fungicida contra los hongos fitopatógenos.
- 5.

- La aplicación de las materias activas se realiza, ya sea antes de la brotación de las plantas de cultivo y de las malas hierbas y plantas adventicias (preemergencia), ya sea después (postemergencia); de preferencia, antes de la brotación. Las cantidades de aplicación se hallan entre 0,1 y 10 kg de materia activa por hectárea, aunque en preemergencia se logra un amplio aniquilamiento de las malas hierbas ya con una cantidad de aplicación de 0,25 kg/ha. Para evitar la proliferación de hierbajos en los terraplenes de ferrocarril, patios de fábricas, carreteras, etc., se utilizan ordinariamente hasta 10 kg de materia activa por hectárea.
- 10.
- 15.

- Algunas de las nuevas materias activas de la fórmula I muestran además, en aplicación de postemergencia, propiedades reguladoras del crecimiento, pues inhiben o retardan, por ejemplo, el crecimiento longitudinal de las plantas monocotiledóneas e impiden la germinación prematura de las semillas y los tubérculos almacenados.
- 20.

- Los ensayos han demostrado que empleados por el método de preemergencia los compuestos de este invento señalados en la tabla tienen, en las cantidades de aplicación, importantes para la práctica, de 1 a 2 kg/ha, acción destacada contra las malas hierbas Avena fatua,
- 25.

- granulados homogéneos;
5. - concentrados de materia activa dispersables en agua:
- polvos para aspersiones (polvos humectables), pastas y emulsiones;
- formas de presentación líquidas: soluciones.
10. Las concentraciones de materia activa en las formas de presentación sólidas son de 0,5 a 80 %.
15. Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados emulgibles, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Se componen de materia activa, materia de vehículo, eventualmente suplementos estabilizadores de la materia activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes y, en ocasiones, disolventes.
20. La concentración de materia activa en estos agentes de 5 a 80 %.
25. A los agentes de este invento que se han descrito pueden mezclarse otras materias activas o agentes biocidas. Así, además de los compuestos de la fórmula general I que se han citado, los nuevos agentes pueden contener, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas, para ensanchar el espectro de acción. Por otra parte, los agentes de este invento pueden contener todavía abonos para las

plantas, oligoelementos, otros herbicidas, etc.

A continuación se describen formas de presentación de las nuevas materias activas de la fórmula general I. Las partes significan partes en peso.

5. Granulado

Para preparar un granulado al 5 % se emplean las materias siguientes:

- 5 partes de N-(etoximetil)-2-trimetilsilil-cloroacetanilida,
- 10. 0,25 partes de epiclorohidrina,
- 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico
- 3,50 partes de polietilenglicol y
- 91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

15. Se mezcla la substancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve la mezcla en 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora en vacío.

20. Polvos para aspersiones

Para preparar

- a) un polvo para aspersiones al 50 %,
- b) un polvo para aspersiones al 25 % y
- c) un polvo para aspersiones al 10 %

25. se emplean los ingredientes siguientes:

- a) 50 partes de N-(2'-metoxietil)-2-trimetilsilil-cloroacetanilida,
- 5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
- 3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos nafta-

Para preparar una pasta al 45 % se emplean las materias siguientes:

- | | | |
|-----|----|--|
| | 45 | partes de N-(isopropoximetil)-2-trimetilsilil-cloroacetanilida, |
| 5. | 5 | partes de silicato sódico de aluminio, |
| | 14 | partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno, |
| | 1 | partes de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de óxido de etileno, |
| 10. | 2 | partes de aceite para husillos, |
| | 10 | partes de polietilenglicol y |
| | 23 | partes de agua. |

Se mezcla íntimamente y se muele la materia activa con las materias suplementarias en aparatos apropiados para ello. Se obtiene así una pasta de la que, por dilución con agua, pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrado emulgible

Para preparar un concentrado emulgible al 25 % se mezclan entre sí:

- | | | |
|-----|----|---|
| 20. | 25 | partes de N-(metoximetil)-2-trimetilsilil-cloroacetanilida, |
| | 5 | partes de una mezcla de nonilfenolpolioxi-etileno y dodecilsulfonato cálcico, |
| 25. | 35 | partes de 3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona |
| | | y |
| | 35 | partes de dimetilformamida. |

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada. Tales emulsio-

nes son aptas para combatir las malas hierbas en las plantaciones de cultivo.

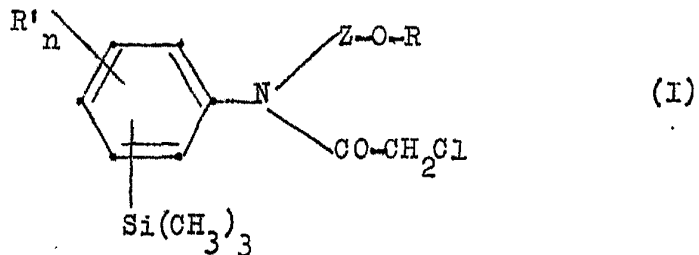
REIVINDICACIONES

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5.

1. Procedimiento para la preparación de cloroacetanilidas sililadas, de la fórmula I

10.



en la que

15.

R significa un grupo alquílico inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo, un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, un grupo $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ o un grupo trimetilsilílico,

Z significa una cadena alquilénica lineal o ramificada, con 3 átomos de C a lo sumo,

20.

R' significa halógeno, alquilo o alcoxilo inferior con 3 átomos de C a lo sumo o trimetilsililo

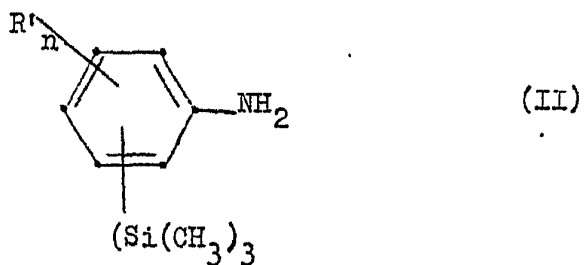
y

n significa el número 0 ó 1,

25.

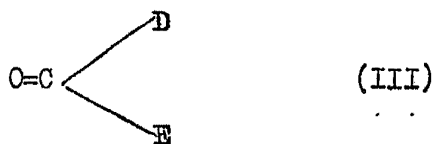
que constituyen la materia activa en la composición de agentes para influir en el crecimiento de las plantas y especialmente para combatir las malas hierbas, por aplicación antes de su brotación, en el cultivo de plantas útiles caracterizado por hacerse reaccionar una anilina substitui-

da de la fórmula II



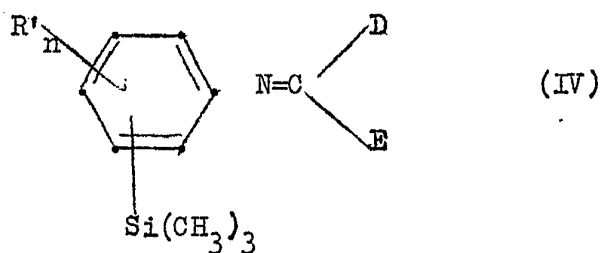
5.

con un aldehído o una cetona de la fórmula III



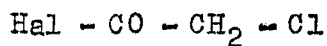
10.

para formar una base de Schiff de la fórmula IV



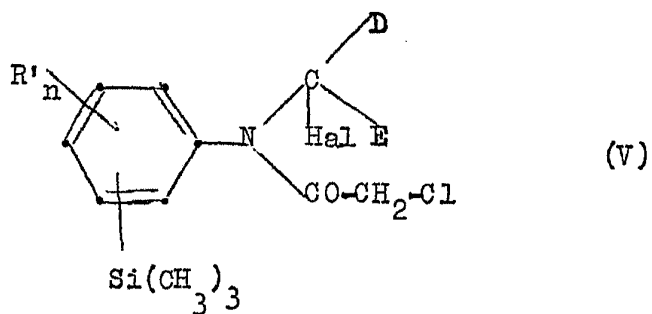
15.

adicionarse luego al enlace doble un haluro de cloroacetilo



con formación de un producto de la fórmula V

20.



- y hacerse reaccionar a continuación con un alcohol de la fórmula HO-R, en presencia de una base, para formar el producto final de la fórmula I; en cuyas fórmulas anteriores, Hal significa un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo, y D y E significan cada uno hidrógeno o radicales de hidrocarburos alifáticos monovalentes que junto con el átomo de C a que están unidos constituyen el radical -Z-OR, mientras que Z, R, R' y n tienen el mismo significado que en la fórmula I.
- 5.
10. 2. Procedimiento para la preparación de cloroacetanilidas sililadas".

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

p. a.

JAIME IERNÉ

p. p.

Firmado: JOSE L. MORAN