

14 DIC. 1964

303271

P.- 27.411

FDP. 3159/BB. 6428



303271

14 DIC.

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 18 de agosto de 1964, con el nº 303.271

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana  
establecida en 800 North Lindberg Boulevard, St. Louis,  
Missouri, Estados Unidos de América, por

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR AZOMETINAS"

La presente invención se refiere a azometinas aro-  
máticas estables, su preparación y derivados herbicidas.  
Más en particular, la presente invención se refiere a  
azometinas aromáticas monoméricas estables y a nuevas  
5 alfa-haloacetanilidas derivadas de las mismas.

La preparación de azometinas aromáticas por reac-  
ción de anilinas con formaldehído es bien conocida. Sin  
embargo, las azometinas aromáticas (N-metilén anilinas)  
anteriormente conocidas se polimerizan rápidamente, for-  
10 mando los trímeros correspondientes (hexahidrotiazinas)

13 SEP 1954

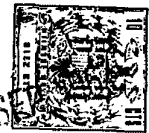
y otros productos poliméricos que no son compuestos  
químicos intermedios adecuados. Las azometinas obteni-  
das, por ejemplo, haciendo reaccionar formaldehído con  
anilina, metilanilina, dimetilanilinas o dihaloanili-  
5 nas, no se pueden mantener en estado monomérico ni se  
pueden emplear en la síntesis de otros compuestos...

Por tanto, es un objeto de la presente invención  
proporcionar azometinas aromáticas monoméricas nuevas  
y estables, y un procedimiento para preparar las mismas.  
10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar  
nuevas alfa-haloacetanilidas y un procedimiento para  
prepararlas.

La forma en que se realizan estos y otros objetos  
según la presente invención será evidente por la si-  
15 guiente descripción de la misma.

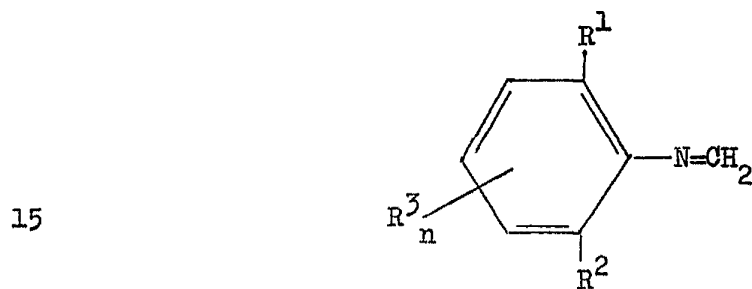
Las azometinas aromáticas monoméricas estables de  
la presente invención tienen la fórmula  $R-N=CH_2$ , donde  
R es un radical aromático que tiene un grupo alcohol  
terciario en posición orto respecto al punto de unión  
20 del átomo de nitrógeno, y un sustituyente que no sea  
hidrógeno en la otra posición orto. Estas azometinas  
estables se preparan haciendo reaccionar formaldehído  
o una fuente de formaldehído con una amina aromática  
primaria que tenga un grupo orto-terc-alcoholo y un  
25 sustituyente que no sea hidrógeno en la otra posición  
orto. Para obtener rendimientos elevados, el agua for-  
mada en la reacción se separa de modo continuo de la  
mezcla de reacción, preferiblemente mediante un agente  
azeotrópico del agua.

30 Las azometinas de la presente invención son útiles



como compuestos intermedios para la síntesis de anti-oxidantes y antidegradantes para el caucho. Las azometinas de la presente invención son también útiles como compuestos intermedios para producir aceleradores de vulcanización, por ejemplo, por reacción de 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-6'-metilacetanilida con mercaptobenzotiazol.

Las azometinas de la presente invención que son particularmente útiles como compuestos intermedios para preparar herbicidas son los compuestos de fórmula

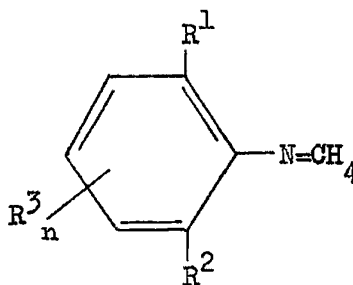


donde  $R^1$  es un alcoholo terciario,  $R^2$  y  $R^3$  son halógeno, alcoholo o alcoxi, y  $\underline{n}$  es 0, 1, 2 ó 3. De entre los compuestos anteriormente nombrados específicamente, los que son especialmente convenientes para su uso en la preparación de herbicidas son aquellos en los que  $\underline{n}$  es 0 ó 1, y el grupo  $R^3$ , si está presente, está en posición meta mejor que en para.

25 Las anilinas con fuerte impedimento se pueden hacer reaccionar también con aldehidos distintos del formaldehido, formando azoalquinas de fórmula



5



10

donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y n son tal como se han definido anteriormente, y R<sup>4</sup> es hidrógeno, hidrocarburo, hidrocarburo halogenado o grupos hidrocarburo que contienen hidroxilo.

15

Las nuevas alfa-haloacetanilidas de la presente invención se preparan fácilmente haciendo reaccionar azometinas monoméricas estables, particularmente aquellas de las anteriores fórmulas generales, con un haluro de haloacetilo.

20

Según un aspecto de la presente invención, se hace reaccionar una anilina que tiene fuerte impedimento con formaldehído o una fuente de formaldehído, tal como trioximetileno o paraformaldehído, para producir azometinas aromáticas monoméricas estables. Para obtener los rendimientos más elevados en las azometinas estables deseadas, se prefiere eliminar de modo continuo de la mezcla de reacción el agua formada en la reacción. También se prefiere efectuar la reacción en presencia de un catalizador básico, tal como trimetilamina, metóxido sódico, hidróxido amónico, o similar, para neutralizar cualquier ácido fórmico del formaldehído. Sin embargo, la reacción transcurrirá en ausencia de catalizador. También se prefiere efectuar la reac-

30



ción en presencia de un disolvente inerte que sea también agente azeotrópico del agua. Los disolventes tales como benceno, tolueno y los xilenos son disolventes adecuados, y sirven también como agentes azeotrópicos para facilitar la eliminación continua de agua. También se pueden usar disolventes alifáticos tales como heptano, ciclohexano y similares. La reacción necesita cantidades equimolares de formaldehído y amina; sin embargo, se prefiere usar un exceso de formaldehído sobre la relación equimolar, para reemplazar la pérdida de formaldehído, especialmente con el agua que se elimina de la mezcla de reacción, y para ayudar a que la reacción transcurra hasta que sea sustancialmente total. La reacción deseada tiene lugar a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50° C y 150° C. Una forma adecuada para eliminar de modo continuo el agua formada en la reacción consiste en efectuar la reacción a una temperatura suficientemente elevada para expulsar el agua, ya sea como vapor de agua por sí mismo o como mezcla azeotrópica, usando un condensador de reflujo y dispositivo usual de separación de agua, para evitar que el agua sea devuelta a la mezcla de reacción. Como alternativa, se puede eliminar el agua de modo continuo de la mezcla de reacción usando en la mezcla de reacción agentes absorbentes de agua, o similares. La reacción se puede efectuar a presión atmosférica o bajo vacío o bajo presión, tal como se desee, siendo conveniente bajo algunas condiciones el funcionamiento con vacío bajo, para facilitar la eliminación de agua. Normalmente serán necesarias de aproximadamente 2 horas



hasta aproximadamente 4 horas para completar la reacción. Cuando la reacción sea sustancialmente completa, tal como se pone en evidencia porque no hay formación de agua adicional, el producto azometina estable se purifica de forma conveniente por destilación a vacío, separación con disolvente, filtración, u otro medio usual.

Las anilinas con fuerte impedimento adecuadas para su uso como materiales de partida en el procedimiento de la presente invención se pueden preparar, por ejemplo, por alcoholación de aminas aromáticas primarias con isobutileno, isoamileno o similar, a temperaturas comprendidas entre 125 y 190° C, en presencia de un catalizador del tipo de sílice-alúmina, tal como RETROL, que es un catalizador activado con ácido, para añadir grupos terc-alcoholo en una o ambas posiciones orto respecto al grupo amino.

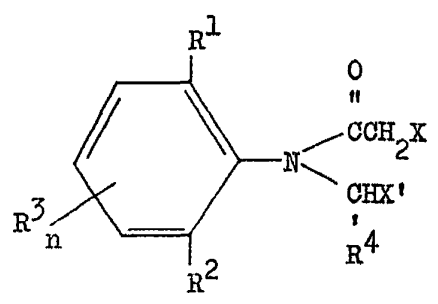
Las azometinas aromáticas monoméricas estables que se preparan según la presente invención, usando tales anilinas con fuerte impedimento, incluyen, por ejemplo: 2-terc-butil-6-metilfenilazometina, 2-terc-butil-6-etilfenilazometina, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenilazometina, 2-terc-amil-6-metilfenilazometina, 2-terc-butil-6-clorofenilazometina, 2-metoxi-6-terc-butilfenilazometina, 2-terc-butil-6-yodofenilazometina, 2-terc-butil-6-bromofenilazometina, 2-terc-butil-6-fluorofenilazometina, 2-terc-butil-6-n-propilfenilazometina, 2-terc-butil-6-isopropilfenilazometina, 2-terc-butil-6-n-butilfenilazometina, 2-terc-butil-6-isobutilfenilazometina, 2,6-di-terc-butilfenilazometina, 2-terc-butil-6-n-



amilfenilazometina, 2-terc-butil-6-isoamilfenilazometi-  
na, 2,6-di-terc-amilfenilazometina, 2-terc-butil-6-n-  
hexilfenilazometina, 2-terc-butil-6-n-decilfenilazome-  
tina, 2-terc-butil-6-n-octadecilfenilazometina, 2-terc-  
5 butil-6-etoxifenilazometina, 2-terc-butil-6-n-propoxi-  
fenilazometina, 2-terc-butil-6-isopropoxifenilazometi-  
na, 2-terc-butil-6-n-butoxifenilazometina, 2-terc-  
butil-6-isobutoxifenilazometina, 2-terc-butil-6-n-  
amiloxifenilazometina, 2-terc-butil-6-n-hexoxifenil-  
10 azometina, 2-terc-butil-6-n-decoxifenilazometina, 2,3-  
dicloro-6-terc-butilfenilazometina, 2,5-dicloro-6-terc-  
butilfenilazometina, 2,3,4,5-tetrametil-6-terc-butil-  
fenilazometina, 2,4-dimetil-6-terc-butilfenilazometina,  
2,5-dimetil-6-terc-butilfenilazometina, 2,3,4,5-tetra-  
15 cloro-6-terc-butilfenilazometina, 2-terc-butil-1-naf-  
tilamina, y similares.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporcionan alfa-haloacetanilidas de fórmula

20

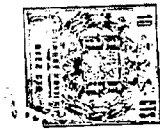


25

donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $n$  son tal como se han definido anteriormente, X es cloro, bromo o yodo, y X' es halógeno.

En cada una de las fórmulas anteriores,  $R^1$  es un radical alcohilo terciario que tiene al menos 4 átomos

30



de carbono y, preferiblemente, no más de 10 átomos de carbono, siendo los más convenientes los grupos alcohol terciario de 4 ó 5 carbonos. Este radical alcohol terciario puede tener también más ramificaciones de cadena. Los ejemplos de algunos radicales alcohol terciario adecuados incluyen: grupos terc-butilo, terc-amilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1-dimetilamilo, 1,1,2-trimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1,1,2,3-tetrametilbutilo, 1,1,2,2-tetrametilbutilo, y 1,1-dimetiloctilo.

En las fórmulas,  $R^2$ , como átomo de halógeno, puede ser cloro, bromo, yodo o fluor, pero preferiblemente es cloro o bromo. Como grupo alcohol,  $R^2$  puede ser alcohol terciario, pero preferiblemente es alcohol primario o secundario, y preferiblemente no contiene más de 8 átomos de carbono. Los ejemplos de radicales alcohol adecuados incluyen grupos metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-amilo, terc-amilo, n-hexilo, n-heptilo, sec-heptilo y octilo. Como grupo alcoxi,  $R^2$  contiene preferiblemente no más de 4 átomos de carbono. Los ejemplos de radicales alcoxi adecuados incluyen: metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi y terc-butoxi.

En las fórmulas,  $R^3$  puede ser igual o distinto que  $R^2$  u otro  $R^3$ . Especialmente, cuando un  $R^3$  no es un halógeno, se prefiere que esté en una posición meta mejor que en la para.

En las fórmulas, X puede ser cloro, bromo y yodo, prefiriéndose los dos átomos nombrados en primer lugar, esto es, cloro y bromo.



En las fórmulas,  $R^4$ , si no es hidrógeno, contiene preferiblemente no más de 20 átomos de carbono, teniendo los compuestos especialmente preferidos para uso en herbicidas no más de 6 átomos de carbono. Los ejemplos de radicales  $R^4$  adecuados son los siguientes: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, n-amilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, octadecilo, alilo, 2-propinilo, bencilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, un tolilo, un xililo, clorometilo, 2-bromoetilo, 2-yodopropilo, 3-fluorobutilo, 2,4-diclorofenilo, 2-hidroxifenilo, etc.

En las fórmulas,  $X'$  es un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro o bromo.

Las alfa-haloacetanilidas de la presente invención se preparan por reacción de un haluro de acilo de fórmula  $R^5COX'$ , donde  $X'$  es tal como se ha definido anteriormente y  $R^5$  es un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado halogenado, con un compuesto de azoalquino aromático de las fórmulas anteriores.

La reacción es exotérmica, y tiene lugar a temperatura ambiente, es decir, a aproximadamente 20-25° C; sin embargo, la reacción transcurrirá también a temperaturas más altas o más bajas. Normalmente se prefiere añadir el azoalquino al haluro de acilo, con enfriamiento exterior y agitación para evitar una elevación rápida de la temperatura y la posible descomposición parcial, con los resultantes rendimientos reducidos. Se prefiere también, pero no es necesario, usar un disolvente inerte en la reacción. El disolvente sirve para atemperar la reacción exotérmica, mantener fluida a



la mezcla de reacción, y también como medio de reflujo, especialmente después de que se han añadido todos los reaccionantes. Los disolventes adecuados incluyen n-heptano, hexano, benceno, tolueno, xilenos y similares.

5 Generalmente, después de que se han añadido todos los reaccionantes se prefiere someter a reflujo la mezcla de reacción, o calentar la mezcla de reacción a una temperatura algo más elevada, mezclando para completar la reacción de sustancialmente todos los reaccionantes.

10 Por lo general la temperatura se mantiene por debajo de 100° C, aunque se pueden usar temperaturas más elevadas. En cualquier caso, la temperatura de calentamiento para completar sustancialmente la reacción debe estar por debajo de la temperatura de descomposición de los

15 reaccionantes o producto. El tiempo de calentamiento después de haber añadido todos los reaccionantes puede variar desde unos pocos minutos hasta un cierto número de horas, dependiendo de la temperatura. Los reaccionantes se combinan en relación molar 1:1; sin embargo,

20 normalmente se prefiere tener el haluro de acilo presente en exceso. El disolvente y haluro de acilo o azoalquino sin reaccionar, en el caso de que lo haya, se puede eliminar por destilación a vacío u otros métodos usuales. Según el producto concreto de que se

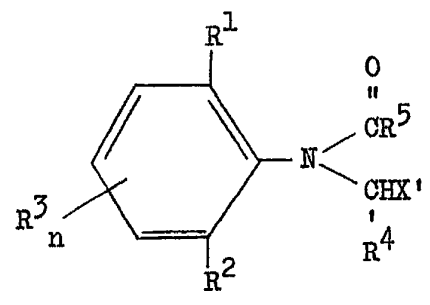
25 trate, se puede usar filtración y/o cristalización para purificar más el producto. Los productos de esta reacción son, desde luego, los productos de la presente invención, de fórmula:

30

71



5



10

donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $n$ ,  $R^4$  y  $X'$  son tal como se han definido anteriormente, y  $R^5$  es hidrocarburo o hidrocarburo halogenado que contiene de 1 a 18 átomos de carbono.

15

Los ejemplos de radicales  $R^5$  adecuados incluyen:  $-CH_2Cl$ ,  $-CH_2Br$ ,  $-CH_2I$ ,  $-CH_2F$ , metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, n-octilo, alilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, 2,4-diclorofenilo,  $C_{17}H_{35}$  y similares.

20

Las alfa-haloacetanilidas de la presente invención son útiles como tóxicos biológicos, particularmente como herbicidas, fungicidas, insecticidas, bacteriostatos y fungistatos; sin embargo, gran parte de los compuestos de la presente invención son útiles primordialmente como herbicidas, especialmente herbicidas de pre-emergencia eficaces en pequeñas cantidades de aplicación.

25

La presente invención se entenderá más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de ejemplos específicos de la misma.

EJEMPLO 1

30

Este ejemplo describe la preparación de 2-terc-butil-6-metilfenilazometina. A un matraz de 3 litros que tenía un condensador de reflujo y dispositivo de



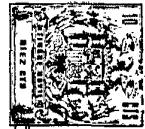
separación de agua se añadieron 1000 g (6,12 moles) de 2-terc-butil-6-metil-anilina, 240 g (8 moles - equivalente en formaldehído) de trioximetileno, 10 g de trimetilamina al 25 % en metanol, y 500 ml de tolueno.

5 La mezcla de reacción se trató a reflujo, empezando a 95° C y terminando con una temperatura del recipiente de 140° C, momento en el que no se recogía agua de reacción adicional en el dispositivo de separación de agua. La masa de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El peso de la capa de agua presente en el dispositivo de separación de agua fué 165 g, conteniendo una cantidad apreciable de formaldehído. Se añadieron al frasco 90 g más de trioximetileno (equivalente a 3 moles de formaldehído) y se continuó el reflujo a 110° C durante media hora adicional, pero no se recogió más agua en el dispositivo de separación de agua. Ahora se filtró la mezcla de reacción que quedaba en el frasco, y se destiló a vacío a través de una columna de relleno. Las fracciones de destilado recogidas fueron las siguientes:

Fracción nº	Punto de ebullición °C	Vacío, mm	Peso, g	$n_D^{25}$
1	114-113	16-14	311	1,5283
2	112-112,5	13	350	1,5284
3	112,5	13	331	1,5284
4	112,5-116	13-17	55	1,5284
	Residuo móvil			

303271

30



Durante la destilación, la temperatura del recipiente estuvo en el intervalo de 124 a 150° C en la última fracción. El rendimiento del producto deseado fué de 1.047 g, indicando un rendimiento del 97,5 %. Las fracciones de destilado fueron todas claras, pero tenían olor a formaldehído. Un análisis elemental del producto proporcionó los siguientes resultados:

	<u>%</u>	<u>Hallado</u>	<u>Calculado para C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N</u>
10	C	81,8	82,2
	H	9,9	9,8
	N	7,7	8,0

Después de reposar a temperatura ambiente durante 28 días, el compuesto no mostró cambio apreciable en su índice de refracción, indicando un producto muy estable.

La repetición sustancial del método del Ejemplo 1 usando 6,12 moles de 2-terc-amil-6-metilanilina en lugar de la 2-terc-butil-6-metilanilina tuvo como resultado la formación de 2-terc-amil-6-metilfenilazometina.

#### EJEMPLO 2

Este ejemplo describe la preparación de 2-terc-butil-4,6-dimetilfenilazometina. A un frasco que tenía un condensador de reflujo y dispositivo de separación de agua se añadieron 265,5 g (1,5 moles) de 2-terc-butil-4,6-dimetilanilina, 200 g de benceno, 5 g de trimetilamina al 25 % en metanol, y 60 g (2 equivalentes en formaldehído) de trioximetileno. Los reaccionantes se calentaron a temperaturas comprendidas entre 83 y



101° C, con agitación, hasta que se recogieron 44 g de agua en el dispositivo de separación de agua. Luego se destiló el residuo del frasco en una columna de relleno, y se recogieron las siguientes fracciones:

5

Fracción nº	Punto de ebullición, °C	Vacío, mm	Peso, g	$n_D^{25}$
1	120	11	26	1,5266
2	112	6	60	1,5265
3	112-113	6	97	1,5265
4	112-113	6	79	1,5266

10

Debe observarse que no hubo residuo que permaneciese en el recipiente de destilación al final de la fracción nº 4. Un análisis elemental de la fracción nº 3 produjo los siguientes resultados:

15

%	Hallado	Calculado para $C_{13}H_{19}N$
C	82,2	82,5
H	10,3	10,1

20

### EJEMPLO 3

Este ejemplo describe la preparación de 2-terc-butyl-6-clorofenilazometina. A un frasco de 3 litros que tenía un condensador de reflujo y un dispositivo de separación de agua se añadieron 1.101 g (6 moles) de 2-terc-butyl-6-cloroanilina, 240 g (equivalente a 8 moles de formaldehído) de trioximetileno, 10 g de trimetilamina al 25% en metanol, y 500 ml de tolueno. La mezcla de reacción se calienta a reflujo, y la mayoría del agua

30



de reacción se desprende a menos de 100° C; sin embargo, se continúa el calentamiento hasta aproximadamente una temperatura del recipiente de 140° C. Luego se deja enfriar la masa de reacción hasta la temperatura ambiente.

5 La capa de agua recogida en el dispositivo de separación de agua contiene una cantidad apreciable de formaldehído. La mezcla de reacción del frasco se filtra para eliminar cualquier trioximetileno sólido contenido en la misma, y luego se destila bajo vacío, en una columna de relleno,

10 no, para purificar y recuperar el producto deseado. El producto deseado, 2-terc-butil-6-clorofenilazometina, se recupera con gran rendimiento.

En el Ejemplo 3, si en lugar de 2-terc-butil-6-cloroanilina se usan 6 moles de 2-terc-butil-6-yodoanilina, ó 6 moles de 2-terc-butil-6-bromoanilina, ó 6 moles de 2-terc-butil-6-fluoroanilina, los productos de azometina estable de la presente invención que se recuperan son, respectivamente, 2-terc-butil-6-yodofenilazometina, 2-terc-butil-6-bromofenilazometina y 2-terc-

15

20 butil-6-fluorofenilazometina.

#### EJEMPLO 4

Este ejemplo describe la preparación de 2-metoxi-6-terc-butilfenilazometina. A un frasco de 3 litros que tenía un condensador de reflujo y un dispositivo de separación de agua se añaden 1.074 g (6 moles) de 2-metoxi-6-terc-butilanilina, 10 g de trimetilamina al 25 % en metanol, y 500 ml de tolueno. El frasco se calienta a reflujo, y la mayor parte del agua de reacción

25

30 se elimina por debajo de 100 ° C; sin embargo se conti-



mía el calentamiento hasta que la temperatura del recipiente alcanza 140° C. Luego se deja enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. La capa de agua recogida en el dispositivo de separación de  
5 agua contiene una cantidad apreciable de formaldehído. Ahora se filtra la mezcla de reacción para eliminar cualquier trioximetileno sólido, y el filtrado se destila a vacío a través de una columna de relleno. El producto deseado, 2-metoxi-6-terc-butilfenilazometina,  
10 se recupera con rendimiento elevado, como una fracción del destilado.

#### EJEMPLO 5

Este ejemplo describe la preparación de 2-bromo-  
15 N-bromometil-2'-terc-butil-6'-metilacetanilida. A un frasco de 500 ml, de 4 bocas, se añadieron 99 g de bromuro de bromoacetilo y 150 g de n-heptano. Con agitación, se añadieron 85 g de 2-terc-butil-6-metil-N-metilén anilina, gota a gota, durante un período de  
20 15 min, elevándose la temperatura desde 23° C hasta 75° C. Después de la adición de la azometina, la mezcla de reacción se trató a reflujo durante 5 min, se transfirió a un vaso y se dispuso en una congelación profunda, donde tuvo lugar la congelación. Se filtró  
25 la mezcla de reacción, y el sólido cristalizado se lavó con hexano. Este producto sólido tenía un matiz marrón, y era algo pegajoso, y se lavó con una mezcla 50:50 de n-heptano/tolueno, y se secó durante la noche bajo nitrógeno. El producto recuperado pesó 161 g,  
30 tenía un punto de fusión de 103-107° C, y fué un sólido



18

do arenoso de color melocotón. Un análisis elemental del producto produjo los siguientes resultados:

	<u>%</u>	<u>Hallado</u>	<u>Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>BrNO</u>
5	C	44,9	44,6
	H	5,3	5,1
	Br	42,2	42,3

10

#### EJEMPLO 6

Este ejemplo describe la preparación de 2'-terc-butyl-2-cloro-N-clorometil-6'-metilacetanilida. Se dispusieron en un frasco 37,6 g de cloruro de cloroacetilo (0,33 moles) con 150 ml de hexano. Con agitación, se añadieron 51 g de 2-terc-butyl-6-metilfenilazometina durante un período de 10 min, elevándose la temperatura desde 23° C a 70° C. Después de que la adición fué total, la mezcla de reacción se trató a reflujo durante 15 min, usando un tubo de desecación en el condensador. Luego se enfrió la mezcla de reacción a -20° C, con agitación, hasta que tuvo lugar la cristalización, y luego se dispuso en una nevera. Los cristales blancos arenosos obtenidos se filtraron de la mezcla de reacción, se lavaron con 3 porciones de 50 ml de hexano, y se secaron bajo nitrógeno. El producto pesó 77,5 g, y tenía un punto de fusión de 90-91,5° C. Un análisis de cloro del producto dió 24,3 % de cloro, frente a un contenido teórico de 24,6 % de cloro.

30

00271

EJEMPLO 7



Este ejemplo describe la preparación de 2'-terc-  
butil-2-cloro-N-clorometil-6'-etilacetanilida. Se dis-  
pusieron en un frasco de 1 litro 113 g de cloruro de  
5 cloroacetilo (1 mol) y 250 g de n-heptano. Con agita-  
ción, se añadieron a este frasco 189,3 g de 2-terc-  
butil-6-etil-N-metilén anilina (1 mol) durante un pe-  
ríodo de media hora. La temperatura del frasco se ele-  
vó desde 20° C hasta 75° C. Luego se trató a reflujo  
10 la mezcla de reacción, y se dejó enfriar. En el conden-  
sador se usó un tubo de desecación. La mezcla de reac-  
ción enfriada se transfirió a un frasco de 1 litro, y  
se dispuso en congelación profunda. A la mañana siguien-  
te se había separado del n-heptano un producto de acei-  
15 te pesado; sin embargo, también había presente una pe-  
queña cantidad de producto sólido. Se añadieron al fras-  
co 200 ml de hexano y 50 ml de tolueno. El contenido del  
frasco se sometió luego a movimiento rápido de torbelli-  
no y se sembró con el sólido que se había separado. Esto  
20 provocó una cristalización inmediata de la mezcla de  
reacción. El frasco y contenido se dispusieron en con-  
gelación profunda durante la noche, luego se situaron  
en un refrigerador durante 2 horas, y se filtró poste-  
riormente. El producto sólido se lavó con hexano frío y  
25 se secó en un embudo Buchner bajo nitrógeno. El producto  
recuperado pesó 254 g y tenía un punto de fusión de  
82-84° C. Se obtuvo una segunda recolección de producto  
después de evaporar la mayoría de los disolventes y de  
añadir hexano fresco, y esta segunda recolección de  
30 cristales pesó 25 g; sin embargo, este producto no pa-



recía ser tan puro como el producto original, siendo bastante pegajoso, y se despreció. Un análisis elemental de los cristales de producto original produjo los siguientes resultados:

5

<u>%</u>	<u>Hallado</u>	<u>Calculado para C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>NO</u>
C	59,7	59,6
H	7,1	7,0
Cl	23,2	23,4

10

EJEMPLO 8

Se repitió sustancialmente el método de los Ejemplos 5 y 6, usando porciones equimolares de 2-terc-butil-6-etil-N-metilén anilina y bromuro de bromoacetilo para la preparación de 2-bromo-N-bromometil-2'-terc-butil-6'-etilacetanilida. El producto fué un sólido cristalino tostado que tenía un punto de fusión de 100-104° C. El análisis del producto indicó 40,8 % de bromo, mientras que el contenido calculado en bromo era 40,86 %.

20

EJEMPLO 9

Se preparó 2-bromo-2'-terc-butil-N-clorometil-6'-metilacetanilida, sustancialmente de acuerdo con el método del Ejemplo 5, haciendo reaccionar porciones equimolares de cloruro de bromoacetilo y 2-terc-butil-6-metilén anilina, usando tolueno como disolvente. El producto estaba en forma de cristales tostados claros que fundían a 88-90° C. El análisis del producto indicó 23,9 % de bromo y 10,4 % de cloro. Esto está en próximo acuer-

30

103271



do con los valores teóricos de 24,02 % de bromo y 10,66 % de cloro.

#### EJEMPLO 10

5           Este ejemplo describe la preparación de 2'-terc-  
butil-2-cloro-N-(1-cloro-2-butenil)-6'-metilacetanili-  
da. Se dispusieron 56,5 g (0,5 moles) de cloruro de  
cloroacetilo y 200 g de n-heptano en un frasco de 1 li-  
tro, de cuatro bocas. Con agitación, la mezcla de reac-  
10       ción se calentó a 50° C, y se añadieron al frasco 99 g  
(0,46 moles) de 2-terc-butil-N-crotonilidén-6-metilani-  
lina, durante un período de media hora. Al final de la  
adición la mezcla de reacción estaba algo turbia, y a  
una temperatura de 70° C. Se calentó a 90° C, en cuyo  
15       punto se convirtió en una mezcla rojo-marrón clara y se  
desprendió una pequeña cantidad de HCl. Cuando la mez-  
cla de reacción se había enfriado hasta aproximadamente  
65° C el producto se transfirió a un vaso y se dispuso  
en congelación profunda. El producto cristalizó durante  
20       la noche en congelación profunda, y se filtró en un em-  
budo Buchner para eliminar el producto sólido cristali-  
no, se lavó el producto con mezcla 2:1 de hexano/tolueno,  
y se secó bajo nitrógeno. El producto fué un polvo tos-  
tado que pesó 101 g y que tenía un punto de fusión de  
25       68-70° C. Un análisis elemental del producto produjo  
los siguientes resultados:



<u>%</u>	<u>Hallado</u>	<u>Calculado para C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>NO</u>
C	62,4	62,2
H	7,2	7,1
Cl	21,3	21,6

5

Siguiendo los métodos generales de los ejemplos 5 a 10 se han preparado diversas otras alfa-haloacetanilidas de la presente invención. Estas incluyen: 2-bromo-2'-terc-butil-N-(alfa-bromo-2-hidroxibencil)-6-etilacetanilida, 2'-terc-butil-N-clorometil-2,4-dicloro-6'-metilbencilanilida, 2'-terc-butil-N-clorometil-2-yodo-6'-metilacetanilida, 2-bromo-2'-terc-butil-N-(alfa-bromo-2,4-diclorobencil)-6'-metilacetanilida, 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-4',6'-dimetilacetanilida, 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-6'-cloroacetanilida, 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-6'-yodoacetanilida, 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-6'-bromoacetanilida, 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-6'-fluoroacetanilida, 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-6'-metoxiacetanilida, 2'-terc-butil-2-cloro-N-(1-cloroetil)-6'-metilacetanilida, 2'-terc-butil-2-cloro-N-(1-clorododecil)-6'-metilacetanilida, 2-cloro-2'-terc-butil-N-(1-cloro-3,7-dimetil-2,6-octadienil)-6'-metilacetanilida, 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-6'-metilacetanilida.

25

Con objeto de ilustrar las ventajas de la presente invención se determinaron las clasificaciones herbicidas de pre-emergencia de alfa-haloacetanilidas representativas de la presente invención, en ensayos en invernadero en los que un número específico de semillas de un cierto número de plantas diferentes, representando

30



cada una un tipo botánico principal, se plantaron en  
semilleros de cajón de invernadero. Se dispuso un gra-  
do bueno de tierra vegetal superficial en cuencos de  
aluminio, y se hizo compacta hasta una profundidad de  
5 9,5 a 12,7 mm desde la parte superior del cuenco. En  
la parte superior de la tierra vegetal se dispuso un  
número predeterminado de semillas de cada una de varias  
especies de plantas identificadas más adelante. En las  
aplicaciones superficiales se cubrieron las semillas  
10 llenando el cuenco con más tierra vegetal de la nece-  
saria, y nivelando mediante golpes ligeros, y a esta  
superficie se aplicó una cantidad medida de producto  
químico en un disolvente adecuado, o como polvo hume-  
decible. En los tratamientos de incorporación en tierra  
15 vegetal se pesó en un cuenco la tierra vegetal neces-  
aria para llenar hasta el borde los cuencos después de  
la siembra, se aplicó una cantidad conocida del com-  
puesto químico en un disolvente, o como polvo humede-  
cible, se mezcló íntimamente la tierra vegetal, y se  
20 usó como capa para cubrir los cuencos sembrados. Des-  
pués del tratamiento, los cuencos se llevaron a un  
banco del invernadero, donde se regaron desde la parte  
inferior, en la medida necesaria para dar una humedad  
adecuada para la germinación y crecimiento.

25           Aproximadamente 14 días después de la siembra y/o  
tratamiento se observaron las plantas, y se registraron  
los resultados, contándolos. La clasificación herbici-  
da se obtuvo mediante una escala fija basada en el tan-  
to por ciento de germinación medio de cada lote sem-  
brado. Las clasificaciones herbicidas se definen de  
30

303271



la forma siguiente:

- 0 --- no hay fitotoxicidad
- 1 --- fitotoxicidad ligera
- 2 --- fitotoxicidad moderada
- 5     3 --- fitotoxicidad importante.

La actividad herbicida de pre-emergencia de alfa-haloacetanilidas representativas de la presente invención se registra en la Tabla I para diversas cantidades de aplicación de la alfa-haloacetanilida, tanto en aplicaciones superficiales como de incorporación en tierra vegetal. En la Tabla I, las diversas semillas están representadas por letras, de la forma siguiente:

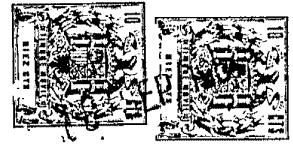
- A --- Hierba general
- B --- Hoja ancha general
- 15   C --- Dondiego de día
- D --- Avena loca
- E --- Bromo
- F --- Ballico
- G --- Rábano
- 20   H --- Remolacha azucarera
- I --- Algodón
- J --- Maíz
- K --- Carricera
- L --- Hierba de henil ("Barnyard")
- 25   M --- Cizaña ("Crab grass")
- N --- Chual
- O --- Soja
- P --- Alforfón
- Q --- Tomate
- 30   R --- Sorgo

S --- Arroz



Las clasificaciones individuales de daño a cada tipo de planta se exponen en la Tabla I. Además, se expone también en la Tabla I la clasificación total de daño a todas las plantas herbáceas y la clasificación total de daño a todas las plantas de hoja ancha. Los datos ilustran la sobresaliente actividad herbicida general y selectiva de las alfa-haloacetanilidas de la presente invención.

10



<u>Ej.</u>	<u>Clasificación</u> <u>total de daño</u>		<u>Comentarios</u>
	<u>Hierba</u>	<u>Hoja ancha</u>	
	24	23	(2)
	23	15	(2)
	21	9	(2)
	24	6	(2)
	22	7	(2)
	24	1	(2)
	14	1	(2)
	24	24	(2)
	24	20	(2)
	18	3	(2)
	10	3	(2)
	24	21	(2)
	23	14	(2)
	21	8	(2)
	24	10	(2)
	14	8	(2)
	10	4	(2)
	17	17	(1)
	25	15	(2)
	22	8	(2)
	19	5	(2)
	18	21	(1)
	26	20	(2)
	25	10	(2)
	14	7	(2)
	17	21	(1)
	27	20	(2)
	24	11	(2)
	8	1	(2)

(1) :  
(2) :

303271



La actividad herbicida de contacto de las alfa-haloacetanilidas de la presente invención se determinó también en ensayos de invernadero. La alfa-haloacetanilida que se había de ensayar se aplicó en forma de pulverización a ejemplares de 21 días de edad de las mismas hierbas y plantas de hoja ancha usadas en los ensayos de pre-emergencia anteriormente descritos. El mismo número de semillas de las mismas plantas se plantaron en los cuencos de aluminio de 240 x 146 x 70 mm dispuestos de la misma forma, con una semilla de soja en esquinas en diagonal, tal como se ha descrito. Cuando las plantas tuvieron 21 días de edad se pulverizó en cada cuenco de aluminio 6 ml de solución de concentración 0,5 % del compuesto químico a ensayar, correspondiente a una cantidad de aproximadamente 11,2 kg/Ha. Esta solución herbicida se preparó a partir de una parte correspondiente de una solución al 2 % del compuesto a ensayar en acetona, 0,2 ml de una mezcla 3:1 de ciclohexanona/agente emulsificante, y el agua suficiente para alcanzar un volumen normalizado. El agente emulsificante fué una mezcla que comprendía 35 % en peso de dodecilsulfonato de butilamina y 65 % en peso de un condensado de aceite tall-óxido de etileno que tenía aproximadamente 6 moles de óxido de etileno por mol de aceite tall. Los daños a las plantas se observaron 14 días más tarde, y se exponen en la Tabla II. Las clasificaciones herbicidas registradas en la Tabla II van de 0 a 4, significando el 4 que todas las plantas están secas.

30

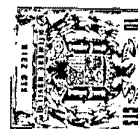


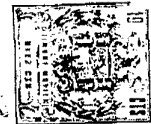
TABLA II

ACTIVIDAD HERBICIDA DE CONTACTO DE ALFA-HALOACETANILIDAS

DE LA PRESENTE INVENCION

<u>Ejemplo</u> <u>nº</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Hierba</u> <u>general</u>	<u>Hoja</u> <u>ancha</u> <u>general</u>
5	5 2-bromo-N-bromometil-2-terc-butil-6'-metilacetanilida	2	1
	6 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-6'-metilacetanilida	2	2
	7 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-6'-etilacetanilida	1	1
10	8 2-bromo-N-bromometil-2'-terc-butil-6'-etilacetanilida	2	2
	9 2-bromo-2'-terc-butil-N-clorometil-6'-metilacetanilida	3	3
	10 2'-terc-butil-2-cloro-N-(1-cloro-2-butenil)-6'-metilacetanilida	2	3
15	11 2-bromo-2'-terc-butil-N-(alfa-bromo-2-hidroxibencil)-6'-etilacetanilida	2	3

Las composiciones herbicidas de la presente invención son tanto sólidos en partículas (esto es, polvos) como composiciones de concentrados líquidos que comprenden el ingrediente activo y un coadyuvante herbicida tanto sólido en partículas como líquido, que son ayudantes de formulación o agentes de acondicionamiento que permiten que la composición concentrada se mezcle fácilmente en el campo con un soporte sólido o líquido adecuado, para la aplicación del ingrediente activo sobre suelo vegetal o superficies de plantas en concentración tóxica, en una forma que permite la asimilación rápida por las semillas que germinan, tallos de semilla que emergen, o plantas completamente crecidas. Así, las composiciones herbicidas de la presente invención incluyen



no solo las composiciones concentradas que comprenden el ingrediente activo y el coadyuvante herbicida, sino también composiciones tóxicas herbicidas aplicadas en el campo, que comprenden la composición concentrada  
5 (esto es, ingrediente activo más coadyuvante herbicida) y el vehículo.

Los coadyuvantes herbicidas útiles para preparar las composiciones concentradas y, por tanto, las composiciones tóxicas herbicidas aplicadas a la tierra vegetal o plantas, incluyen agentes extensores de sólidos  
10 en partículas o líquidos, tales como disolventes o diluyentes dentro de los cuales el ingrediente activo está disuelto o suspendido, agentes humectantes o emulsificadores que sirven para proporcionar dispersiones o  
15 soluciones uniformes del ingrediente activo en los agentes extensores, y agentes adhesivos o agentes de esparcimiento que mejoran el contacto del ingrediente activo con las superficies de la tierra vegetal o de las plantas. Todas las composiciones herbicidas de la presente  
20 invención incluyen al menos uno de los tipos anteriores de coadyuvantes herbicidas, y generalmente incluyen un agente extensor y un agente humectante o emulsificante, debido a la naturaleza de las propiedades físicas de las alfa-haloacetanilidas de la presente invención.

25 El vehículo usado para la distribución uniforme de la alfa-haloacetanilida en cantidad eficaz para efectos herbicidas para inhibir el crecimiento de tanto todas las plantas como las plantas seleccionadas, puede ser un material tanto líquido como sólido en partículas.

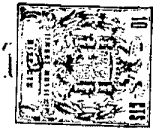
30 Normalmente el material soporte o vehículo será el com-



componente principal de las composiciones tóxicas, tal como se aplican, y esto significa que el soporte constituirá más del 50 % en peso de la composición tóxica. Los agentes extensores líquidos y sólidos usados para preparar la composición concentrada se pueden usar también como soporte; sin embargo, el uso de estos materiales como soporte a menudo no es económico. Por tanto, el soporte líquido preferido es agua, tanto para usar con la composición de concentrado líquido como con el concentrado de polvo humedecible. Los soportes sólidos en partículas adecuados incluyen los agentes extensores en partículas anteriormente anotados, así como los abonos sólidos tales como nitrato amónico, urea y superfosfato, así como otros materiales en los que los organismos de planta puedan echar raíces y crecer, tales como mantillo, estiércol, humus, arena, y similares.

Las composiciones concentradas líquidas y en polvo de la presente invención pueden contener también otros aditamentos tales como abonos y pesticidas. Además, estos aditamentos se pueden usar como, o en combinación con, los materiales soporte.

Las composiciones herbicidas de la presente invención se aplican a los sistemas de plantas de la forma usual. Así, las composiciones en polvo y líquidas se pueden aplicar al follaje de plantas en crecimiento usando espolvoreadores de polvo, pulverizadores de escoba y manuales, y espolvoreadores de pulverización. Las composiciones se pueden aplicar también de forma muy adecuada desde aeroplanos, como polvo o pulverización, debido a que las composiciones herbicidas de la



presente invención son eficaces en dosis muy bajas.

Con objeto de evitar el crecimiento de semillas en germinación o de tallos de semilla que emergen, las composiciones en polvo y líquidas se aplican a la tierra vegetal según métodos usuales y, preferiblemente, se distribuyen en la tierra vegetal hasta una profundidad de al menos 12,7 mm por debajo de la superficie de la tierra vegetal. No es necesario que las composiciones herbicidas se mezclen con las partículas de la tierra vegetal, y estas composiciones se pueden aplicar simplemente por pulverización o aspersión sobre la superficie de la tierra vegetal. Las composiciones herbicidas de la presente invención se pueden aplicar también por adición al agua de irrigación suministrada al campo que se ha de tratar. Este método de aplicación permite la penetración de las composiciones en la tierra vegetal, a medida que el agua es absorbida en la misma. Las composiciones en polvo esparcidas sobre la superficie de la tierra vegetal se pueden distribuir por debajo de la superficie de la tierra vegetal mediante las operaciones usuales de utilización de gradas, de rastrillado o de mezclado.

La aplicación de una cantidad inhibidora de crecimiento, o cantidad tóxica, de una alfa-haloacetanilida es esencial en la práctica de la presente invención. En los tratamientos de follaje no selectivos, las composiciones herbicidas de la presente invención se aplican generalmente en cantidad suficiente para obtener de 5,6 a 56 kg de alfa-haloacetanilida por Ha, pero en algunos casos se pueden aplicar cantidades menores o



mayores. En los tratamientos de pre-emergencia no selectivos, estas composiciones herbicidas se aplican generalmente en cantidad algo menor que en los tratamientos de follaje, pero en cantidad que está de ordinario dentro del mismo intervalo general; esto es, en cantidad comprendida entre 1,12 y 28 kg/Ha. Sin embargo, debido a la actividad unitaria desusadamente grande que posee la alfa-haloacetanilida sustituida con nitrógeno de la presente invención, la esterilización del suelo se realiza generalmente en cantidades de aplicación comprendidas entre 1,12 y 11,2 kg/Ha. En aplicaciones de pre-emergencia selectivas al suelo, se emplea generalmente una dosis de 0,06 a 5,6 kg de ingrediente activo por Ha, pero en algunos casos pueden ser necesarias cantidades mayores o menores. Se cree que una persona versada en la materia puede determinar fácilmente por lo expuesto, incluyendo los ejemplos, la cantidad óptima que se ha de aplicar en cualquier caso particular.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el día 22 de agosto de 1963, bajo el nº 303.949 y el día 9 de diciembre de 1963, bajo el nº 329.279, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los si-

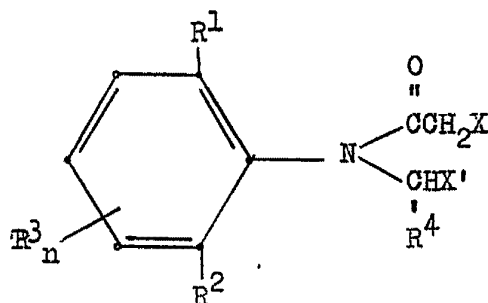


güentes:

1.- Procedimiento para preparar azometinas aromáticas monoméricas, que comprende hacer reaccionar formaldehído con una amina aromática primaria que tenga un grupo alcoholo terciario en orto, y un sustituyente que no sea hidrógeno en la otra posición orto.

2.- Procedimiento para preparar 2-terc-butil-6-metilfenilazometina, que comprende hacer reaccionar formaldehído con 2-terc-butil-6-metilanilina en presencia de un hidrocarburo aromático líquido, a temperaturas de reflujo, usando al menos una relación equimolar de formaldehído a amina, durante un tiempo suficiente para eliminar de la mezcla de reacción sustancialmente toda el agua de reacción.

3.- Método que comprende aplicar a la tierra vegetal una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula



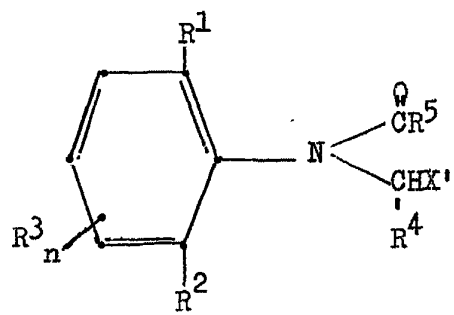
donde R<sup>1</sup> es alcoholo terciario que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan de la clase que consta de halógenos, alcoholo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, n es un número entero comprendido entre 0 y 3, X se selecciona de la clase que consta de átomos de cloro, bromo y yodo, R<sup>4</sup> tiene de 1 a 6 átomos de carbono y se selecciona de la clase que consta de átomo de hidrógeno, hidrocarburos, hidro-



carburos que contienen grupos hidroxilo, e hidrocarburos halogenados, y X' es un átomo de halógeno.

4.- Procedimiento para preparar compuestos de fórmula

5



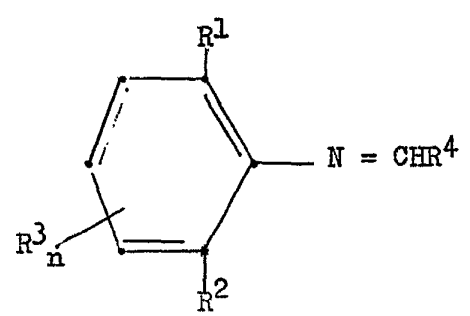
10

donde R<sup>1</sup> es alcoholo terciario, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan de la clase que consta de halógenos, alcoholo y alcoxi, n es un número entero comprendido entre 0 y 3, X se selecciona de la clase que consta de átomos de cloro, bromo y yodo, R<sup>4</sup> se selecciona de la clase que consta de átomo de hidrógeno, hidrocarburos, hidrocarburos que contienen grupos hidroxilo, e hidrocarburos halogenados, X' es un átomo de halógeno, y R<sup>5</sup> se selecciona de la clase que consta de hidrocarburo e hidrocarburo halogenado, el cual comprende mez-

15

20

clar un compuesto de fórmula

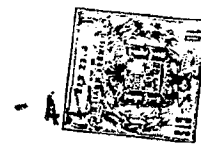


25

donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y n son tal como se han definido anteriormente, con un compuesto de fórmula R<sup>5</sup>COX', donde R<sup>5</sup> y X' son tal como se han definido anteriormente.

30

5.- Procedimiento según el punto 4, en el que la reacción se efectúa en presencia de un disolvente inerte.



5 6.- Procedimiento según el punto 4, en el que  $R^5COX'$  es una haloacetanilida de fórmula  $XCH_2COX'$ , donde  $X'$  es tal como se ha definido en el punto 19, y X se selecciona de la clase que consta de átomos de cloro, bromo y yodo.

7.- Un procedimiento de preparar azometinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

4 DIC. 1964

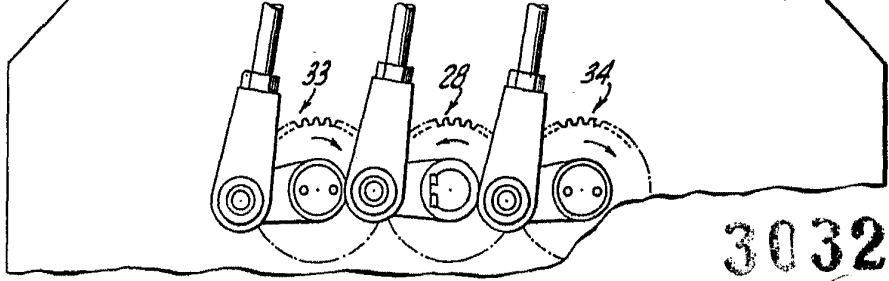
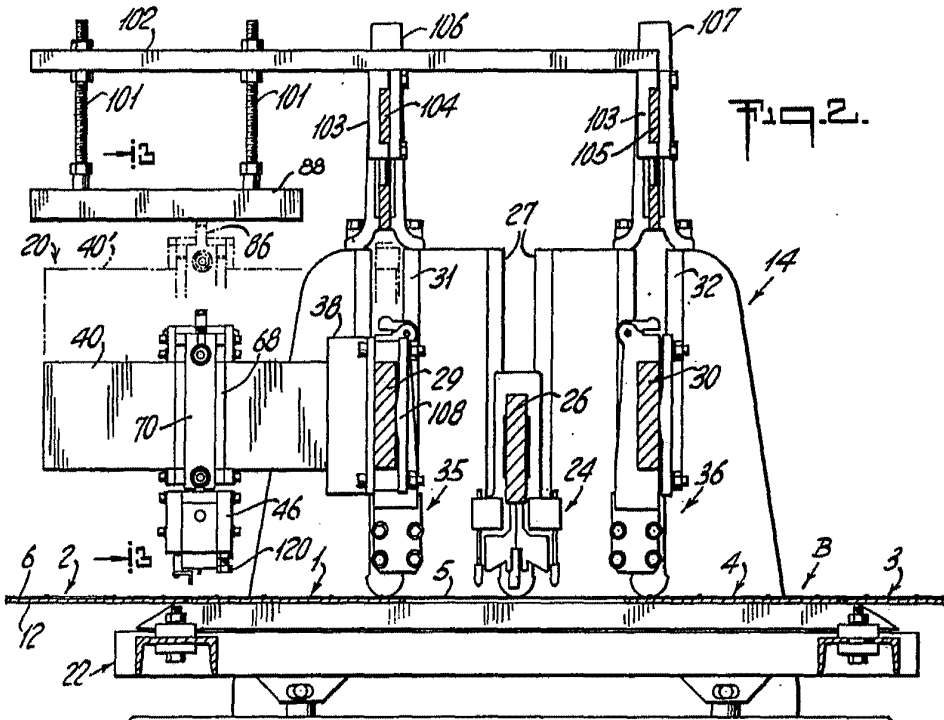
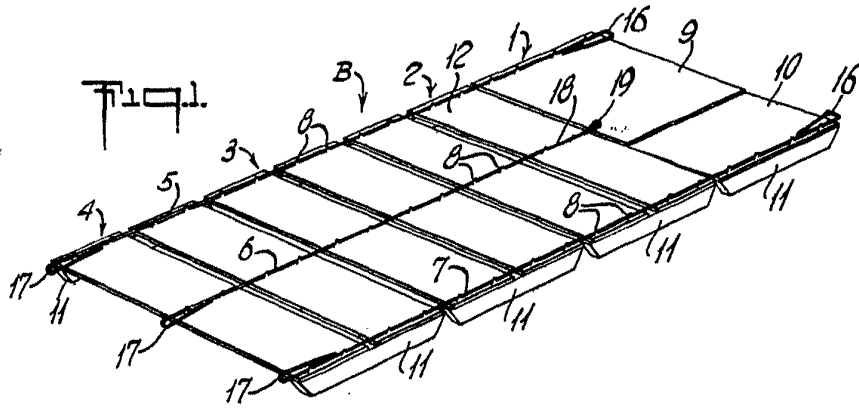
303271

SPAIN

STAPLING MACHINES CO I/III

ESTABLE YANABELE

274



303272

Alberto de Caceres  
Por. Po. An.

SPAIN

STAPLING MACHINES CO II/III

22742 A

ESCALA VARIABLE



Fig. 3.

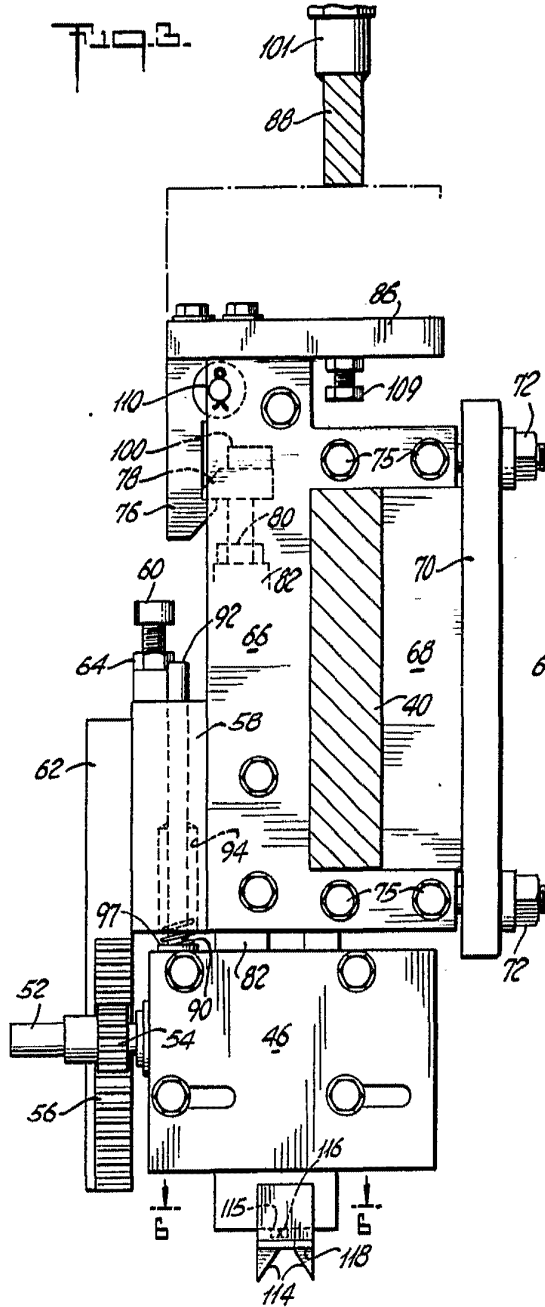
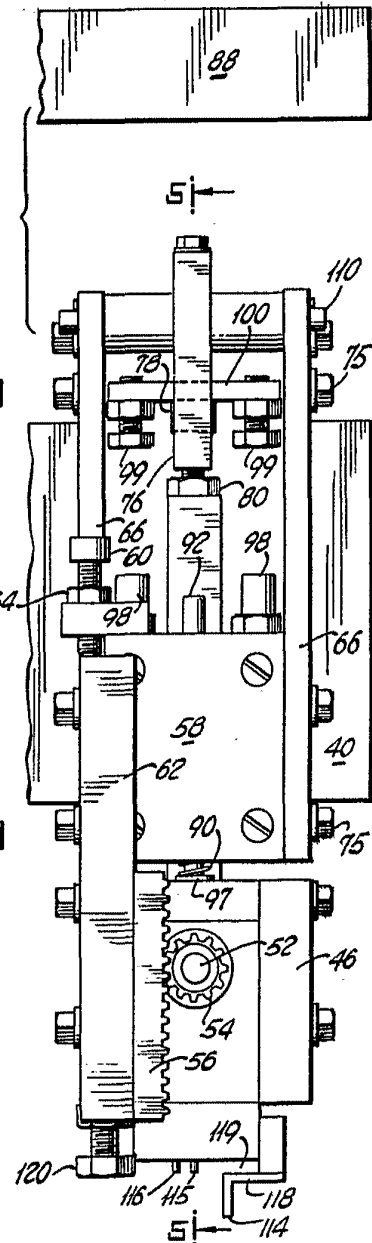
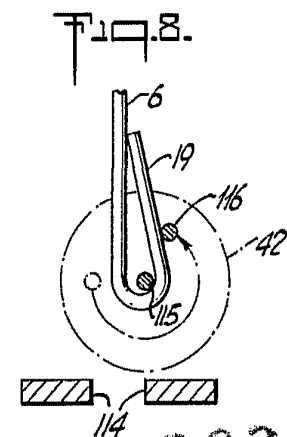
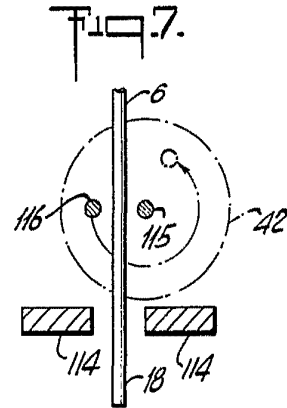
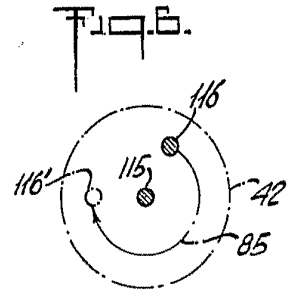
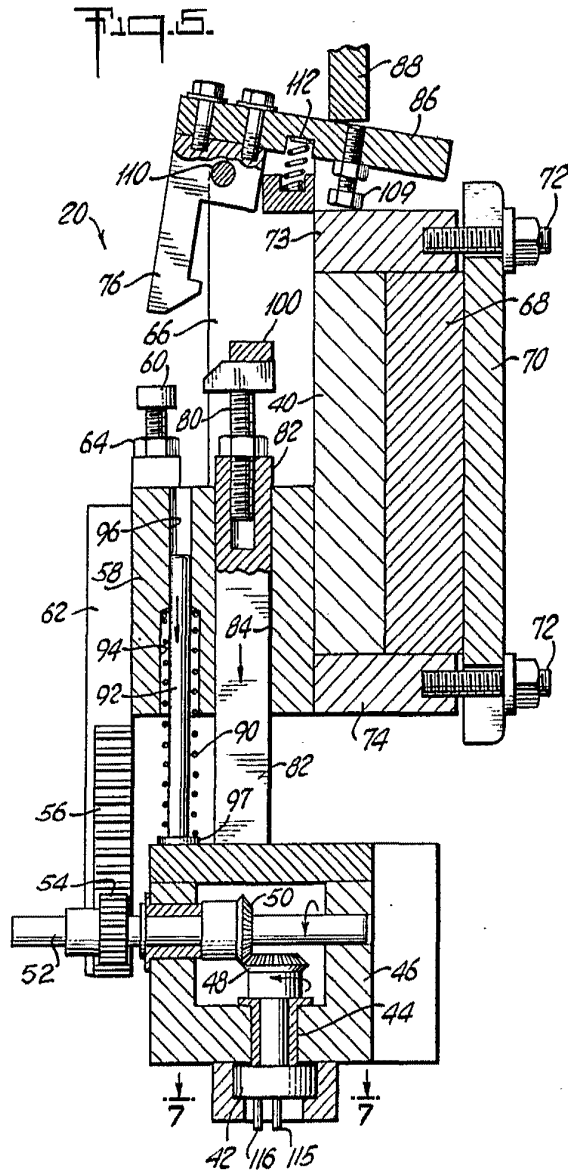


Fig. 4.



303272

*Handwritten signature or initials*



303272