

11 FEB. 1965

305220

P.- 27.669

A 78415  
U.S. 338.596 IJ(AMS)

Rehecha I .....



305220

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 23 de octubre de 1964, con el núm. 305.220

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

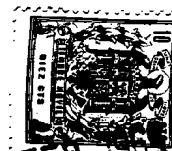
a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana esta-  
blecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, por:

"UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION HERBICIDA"



Esta invención se ocupa de las anilidas derivadas de  
3-cloro-4-(mono- o dialcoholamino)anilinas y de 3,5-dicloro-  
4-(mono- o dialcoholamino)anilinas y sales derivadas de ellas,  
y de un procedimiento para preparar las mismas. Esta invención  
5 también trata de composiciones herbicidas que contienen estas  
anilidas, y de métodos para reprimir con ellas el crecimiento  
de plantas indeseables.

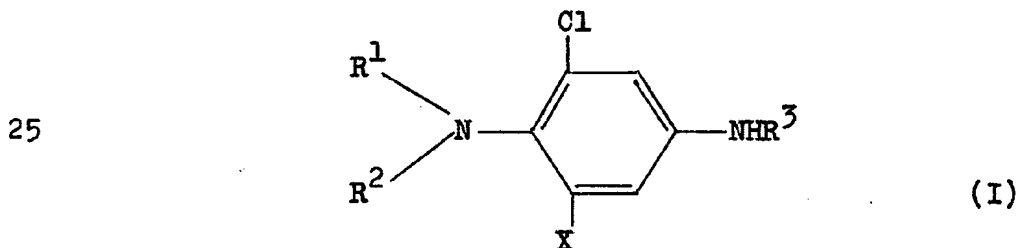
En los últimos tiempos, el uso de reguladores químicos  
del crecimiento de las plantas y herbicidas ha llegado a ser  
10 importante de un modo creciente para la industria y la agri-



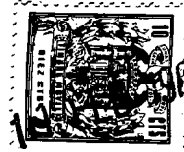
cultura. Esto es especialmente cierto en el desarrollo de cultivos económicos. Puesto que hay tantas clases diferentes de malezas, y tantos cultivos para los que se necesita el control de las malezas, existen millares de problemas de malezas. Hay una continua necesidad de descubrimientos de compuestos químicos para resolver estos problemas de las malezas. Para uso agrícola, es importante que el herbicida sea efectivo a proporciones de aplicación económicamente bajas, que en las condiciones de uso no haga daño permanente al cultivo implicado, y que no ocurra ningún envenenamiento permanente o prolongado del suelo. Es deseable frecuentemente que los agentes herbicidas muestren una acción específica contra tipos individuales de malezas, o tolerancia para con plantas específicas de cultivo. Algunos compuestos son altamente tóxicos para todos los tipos de plantas y por ello no pueden ser empleados en cultivos agronómicos en que se requiere una acción fitotóxica selectiva. Estas propiedades especiales no son predecibles, y solamente pueden encontrarse por investigación y experimentación.

Los compuestos de la presente invención proveen un significativo progreso en la ciencia del control de malezas.

Las anilidas de esta invención pueden ser representadas por la fórmula:



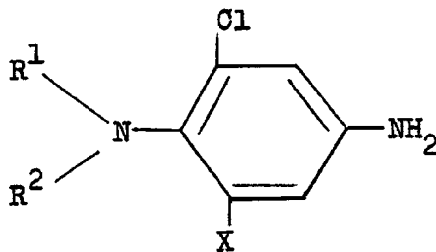
donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o grupos alcohólicos inferiores de 1 a 4 átomos de carbono con la condición de que al menos uno de



los R sea alcoholo, X es hidrógeno o cloro, y R<sup>3</sup> es un grupo acilo derivado del ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido alfa-metilvalérico, o ácido metacrílico.

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento para preparar las anilidas está caracterizado por hacer reaccionar una anilina amino-sustituída que tiene la fórmula:

10



donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o un grupo alcoholo que tiene 1-4 átomos de carbono con la condición de que al menos uno de los R sea alcoholo, y X es hidrógeno o cloro, con un ácido orgánico que consta de ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido alfa-metilvalérico o ácido metacrílico, o un haluro de ácido o un anhídrido de ácido de tal ácido, obteniéndose con ello una anilida que tiene la fórmula (I), y, si se desea, hacer reaccionar además la anilida con un ácido para convertirla en su correspondiente sal por adición de ácido.

Hay relativamente pocas anilidas conocidas, en la bibliografía, que tengan propiedades herbicidas. Las patentes alemanas Nos. 1005784 y 1039779 exponen aquellas anilidas en las que los sustituyentes nucleares pueden ser alcoholo, halógeno o nitro. La patente británica Nº 869169 expone anilidas herbicidas derivadas de ácidos grasos alfa-metílicos, en los que los sustituyentes nucleares son cloro o metilo. Es significativo que el Chemical Biological Coordination Center, en una amplia selección de compuestos por sus efectos sobre el

30 30 220



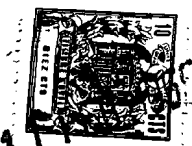
crecimiento de las plantas y por su comportamiento, encontró que, de las propionanilidas, sólo eran activas aquéllas que tenían un halógeno o un grupo metilo o nitro nuclear (ver "Plant Regulators", CBCC Positive Data Series Nº 2, 1955, Consejo Nacional de Investigación, páginas 39-40). Las anilidas p-mono- o dialcoholamino-sustituídas de esta invención no son conocidas en la bibliografía y son, por lo tanto, compuestos nuevos.

A la 3'-cloro-4'-(dimetilamino)acetanilida y la 3',5'-dicloro-4'-(dimetilamino)acetanilida se hace referencia en el Journal of the Chemical Society, 1942, página 755.

No hay ninguna referencia de que tengan actividad biológica alguna, y nosotros hemos encontrado que son inútiles como herbicidas. También hemos estudiado las anilidas relacionadas que tienen un grupo amino no sustituido o aquéllas con un sustituyente de cicloalcoholamino, tales como la 4'-amino-3',5'-dicloropropionanilida y la 3'-cloro-4'-(ciclohexilamino) propionanilida, y hemos encontrado que son muy pobres en respuestas fitotóxicas. De forma similar, se encontró que la 3'-cloro-4'-pirrolidinopropionanilida y la 3'-cloro-4'-pirrolidinometacrilanilida estaban esencialmente exentas de actividad herbicida. La propiedad de reprimir el crecimiento de plantas no es inherente en anilidas amino-sustituídas en el núcleo.

Las anilidas herbicidas de esta invención se distinguen en parte de las anilidas herbicidas conocidas por la presencia del sustituyente de alcoholamino. Este grupo hace a estos compuestos más solubles en disolventes polares, lo que es particularmente cierto en las sales derivadas de ellos, y de ese modo afecta a su forma de acción y a su selectividad como herbicidas. Este grupo amino influencia también la posibilidad de translocación y la biodegradabilidad de estos herbicidas. En la forma

30 5220



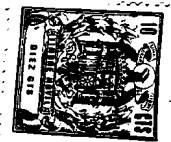
de sales se hacen catiónicos, se vuelven sustantivos para el follaje cargado negativamente, y de ese modo tienen persistencia incrementada.

Hay severos requerimientos de estructura para esta clase de anilidas, con el fin de producir herbicidas selectivos prácticos. El grupo amino ha de estar en la posición para- con respecto al grupo acilamido. Los sustituyentes mono- o dialcòhilo del grupo amino no deben contener más de 4 átomos de carbono para cualquier radical. Las anilidas han de tener 1 ó 2 átomos de cloro en la posición orto- con respecto al grupo amino.

Las anilidas preferidas de esta invención son aquellas que tienen un sustituyente dimetilamínico. Los monocloro- derivados se prefieren a los de dicloro. En unas series dadas de estas anilidas, en las que la única variable es el radical acilo, se muestran diferentes tipos de tolerancias para los cultivos y de susceptibilidades para las malezas, dependiendo del ácido utilizado. En general, las anilidas más herbicidas de esta invención se producen a partir del ácido alfa-metilvalérico, seguidas en orden decreciente de actividad por las derivadas del ácido metacrílico, ácido isobutírico, y ácido propiónico.

Ilustrativos de los compuestos de esta invención son los siguientes:

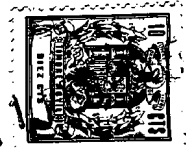
- 3'-cloro-4'-(metilamino)propionanilida
- 3',5'-dicloro-4'-metilamino-2-metilvalerianilida
- 3'-cloro-4'-(dimetilamino)propionanilida
- 3'-cloro-4'-(dimetilamino)isobutiranilida
- 3'-cloro-4'-(dimetilamino)metacrilanilida
- 3'-cloro-4'-dimetilamino-2-metilvalerianilida
- 3',5'-dicloro-4'-(dimetilamino)propionanilida
- 3',5'-dicloro-4'-(dimetilamino)isobutiranilida



- 3',5'-dicloro-4'-(dimetilamino)metacrilanilida
- 3',5'-dicloro-4'-dimetilamino-2-metilvaleraniida
- 3'-cloro-4'-(etilamino)propionanilida
- 3'-cloro-4'-dietilamino-2-metilvaleraniida
- 5 3'-cloro-4'-(isopropilamino)propionanilida
- 3',5'-dicloro-4'-(isopropilamino)isobutiranilida
- 3'-cloro-4'-diisopropilamino-2-metilvaleraniida
- 3'-cloro-4'-(t-butilamino)propionanilida
- 3',5'-dicloro-4'-(t-butilamino)isobutiranilida
- 10 3'-cloro-4'-(t-butilamino)metacrilanilida
- 3'-cloro-4'-dibutilamino-2-metilvaleraniida

Pueden ser preparadas varias sales de las anilidas amino-sustituídas de esta invención, por ejemplo por neutralización de la base libre con un ácido. Típicas de estas sales son las sales halóideas, sulfatos, nitratos, fosfatos, fluoboratos, acetatos, oxalatos ácidos y maleatos ácidos. Estas sales son herbicidas y, en general, siguen la pauta de la actividad herbicida contra malezas y tolerancia para el cultivo mostradas por la amina madre. Usualmente, una sal preparada a partir de un ácido fuerte, tal como un ácido mineral, como el ácido clorhídrico, tiene actividad un poco reducida con respecto a la de la amina madre, mientras que una sal preparada a partir de un ácido débil, tal como el ácido acético, tiene frecuentemente la efectividad herbicida de la propia base libre. Una ventaja de la forma sal de las anilidas amino-sustituídas es que son más solubles en disolventes polares, particularmente agua, y, como consecuencia, son más útiles en las formulaciones preparadas utilizando tales disolventes como vehículo.

Como se ha indicado arriba, estas anilidas pueden ser preparadas por la reacción de 3-cloro-4-(mono- o dialcohlami-

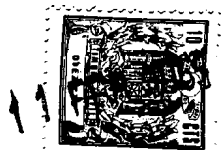


no)anilina ó 3,5-dicloro-4-(mono- o dialcohílamino)anilina con ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido metacrílico o ácido alfa-metilvalérico, o sus haluros de ácido o sus anhídridos de ácido. Mientras esto se realiza usualmente en presencia de un disolvente orgánico, volátil e inerte, la reacción puede llevarse a cabo también en ausencia de un disolvente. Si se utiliza el haluro de ácido, se emplea usualmente un aceptor de ácido, tal como aminas terciarias, para neutralizar el haluro de hidrógeno formado. Si se usa el propio ácido, se promueve la reacción por calefacción bajo reflujo y separación de agua, por un líquido que forma azeótropo por ejemplo.

La acilación de una 3-cloro-4-(monoalcohílamino)anilina, o de una 3,5-dicloro-4-(monoalcohílamino)anilina en las que el grupo alcohol es distinto de t-alcohol, presenta una situación especial, puesto que puede ocurrir una bis-acilación, es decir, acilación de ambos grupos amino, primario y secundario. En este caso se produce una mezcla de la deseada 4-(alcohílamino)anilida clorada y la 4-(acilalcohílamino)anilida clorada. Los dos productos se separan, sin embargo, fácilmente.

Las 3-cloro-4-(mono- o dialcohílamino)anilinas usadas para estas preparaciones pueden ser obtenidas por métodos conocidos en la técnica. Un método conveniente es hacer reaccionar 3,4-dicloronitrobenceno con mono- o dialcoholaminas para dar 3-cloro-4-(mono- o dialcohílamino)nitrobencenos. Los nitrobencenos resultantes son después reducidos a las correspondientes 3-cloro-4-(mono- o dialcohílamino)anilinas.

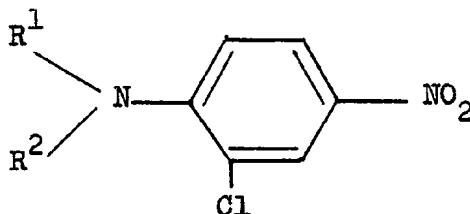
Para la preparación de 3,5-dicloro-4-(mono- o dialcohílamino)anilinas, un método útil es clorar 3-cloro-4-(mono- o dialcohílamino)nitrobencenos para dar 3,5-dicloro-4-(mono- o dialcohílamino)nitrobencenos, que después son subsiguientemente



reducidos a las correspondientes anilinas.

Lo que sigue describe la preparación de sustancias intermediarias y de anilidas típicas de esta invención.

5 Preparación de:



10

Método general A

Se colocan 3,4-dicloronitrobenzono (1 mol) y la amina,  $R^1R^2NH$  (3 moles), en una bomba de Parr y se calientan hasta  $150^\circ$  a  $210^\circ$  C durante 10 a 16 horas. Después de enfriar, se abre la bomba y se extrae el contenido con benceno. El extracto en benceno se seca, se filtra y se evapora hasta sequedad. El residuo, si es sólido, se recristaliza; de otro modo, se destila bajo presión reducida. Los hidrocarburos proveen usualmente disolventes satisfactorios para recristalización.

20

Método general B

Se mezcla 3,4-dicloronitrobenzono (1 mol) con la amina,  $R^1R^2NH$ , (4'3 moles), bien en forma de una disolución acuosa o de la amina anhidra y se añade metanol suficiente para dar una disolución homogénea. La mezcla es sometida a reflujo durante 10 a 14 horas, y después se vierte en agua. Si el producto se separa como un sólido, se filtra y se recristaliza; si se separa como un aceite, se extrae y se destila subsiguientemente.

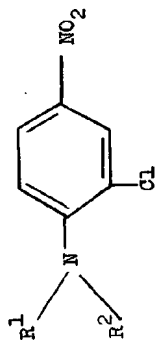
La Tabla I da las propiedades de preparaciones típicas:

30

3 20



TABLA I



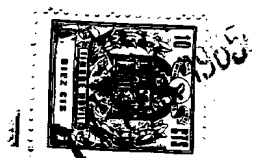
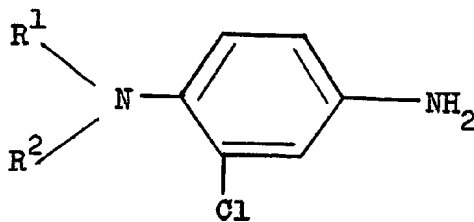
Preparaciones de:

Compuesto preparado	Método usado	P.F. (°C)	P.E. (°C)/mm.Hg.	Elemento	Análisis (%) Teoría	Hallado	Rendimiento (%)
3-Cl-4-CH <sub>3</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	A	110-112 a)	-	-	-	-	75
3-Cl-4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	B	59,5-60,5	-	Cl	17,67	17,52	71
3-Cl-4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	B	43-45	150-155/56	N	13,97	13,80	74
3-Cl-4-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	B	-	154-159/55	Cl	16,52	16,54	34
3-Cl-4-i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	A	98-100	-	N	13,05	13,09	93
3-Cl-4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	B	75,5-77 b)	-	C	52,52	52,25	59
3-Cl-4-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	A	-	137-141/85	H	5,73	5,92	59
				Cl	15,50	15,48	
				C	56,13	56,18	
				H	6,63	6,79	
				Cl	13,90	14,02	

a) Ver Stoermer y Hofman, Ber. dttsch. chem. Ges. 21, 2523 (1898) - P.F. = 1169-1173 C.  
 b) Ver Reiding, Rec. trav. chim. 23, 365 (1904) - P.F. = 782 C.

30 5220

Preparaciones de:



5

Método general C

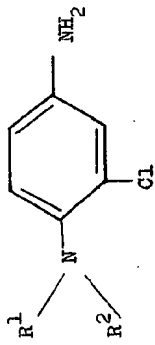
Se coloca estaño granulado (1'5 a 2'5 átomos-gramo) en un matraz con el compuesto 3-Cl-4-R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (1 mol). Se añade ácido clorhídrico concentrado (5 a 10 moles) y se calienta la mezcla sobre un baño de vapor durante 0'5 a 2 horas. Después se hace alcalina la mezcla con hidróxido amónico concentrado. Se filtra la mezcla y tanto el filtrado como la pasta del filtro se extraen con cloroformo o dicloruro de metileno. Los extractos se combinan, se secan y se evaporan. El residuo se recristaliza o bien se destila. El hexano es un disolvente preferido para la recristalización.

La Tabla II da las propiedades de preparaciones típicas:

30 5220



TABLA II



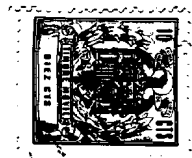
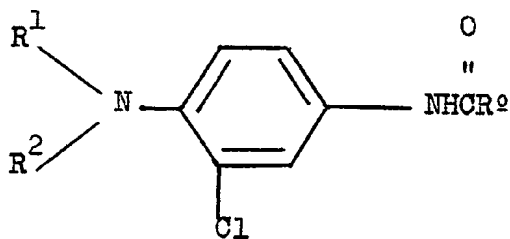
Preparaciones de:

Compuesto preparado	P.F. (9C.) <sub>cor.</sub>	P.E. (9C)/mm.Hg.	Análisis (%)		Hallado	Rendimiento (%)
			Elemento	Teoría		
3-Cl-4-CH <sub>3</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-	118-123/8	Cl	22,73	22,54	61,1
3-Cl-4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-	130/9	N	17,95	17,72	64,1
3-Cl-4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-	124-126/5	Cl	20,78	19,88	99,5
3-Cl-4-iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-	114-115/58	N	16,42	15,89	95,7
3-Cl-4-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	64-64,5	-	Cl	19,20	16,60	65,7
3-Cl-4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	62-63 a)	-	N	15,17	13,27	50
3-Cl-4-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-	143/1,25	Cl	17,84	18,30	98
			N	14,04	13,90	
			Cl	20,85	20,85	
			N	16,42	16,24	
			Cl	15,64	15,44	
			N	12,36	12,05	

a) Ver Ayling, Gorvin & Hinkel - J. Chem. Soc. 1942, 755 -  
P.F. = 61,52-632 C.

30 5230

Preparación de:



5

Método general D

Una mezcla del compuesto de 3-Cl-4-R¹R²NC₆H₃NH₂ (1 mol) y trietilamina (1 mol) es disuelta en benceno (2 a 5 partes en peso por cada parte del compuesto de 3-Cl-4-R¹R²NC₆H₃NH₂) y se le añade lentamente el cloruro de ácido R³COCl (1 a 1'3 moles). Después de agitar a temperaturas que pueden ser variadas desde 10° hasta 50° C (se prefiere la temperatura ambiente) durante 0'5 a 2 horas, el producto es lavado con agua y se evapora la capa de benceno. Si el residuo es un sólido, se recristaliza.

15 Se comprobó que todos los productos finales eran homogéneos por cromatografía de gas-líquido. Los espectros infrarrojos mostraron las características esperadas, especialmente la banda de carbonilo a 6'1 micrones para todos los productos.

Los anhídridos de los ácidos, (R³CO)₂, pueden sustituir al cloruro de ácido en los anteriores métodos generales de preparación. En este procedimiento se omite el agente condensante de trietilamina. Frecuentemente es deseable un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico.

Las anilidas pueden ser preparadas por reacción de las anilinas con el ácido carboxílico apropiado. En este procedimiento se utiliza corrientemente un disolvente orgánico, volátil e inerte, que incluye un exceso del propio ácido orgánico. La mezcla se calienta a temperaturas de reflujo, que pueden variar desde 50° hasta 150° C, con separación del agua por un líquido azeotrópico, por ejemplo.

30 522



Lo que sigue da detalles de una preparación típica. Las partes son en peso.

Ejemplo 1

PREPARACION DE 3'-CLORO-4'-(DIMETILAMINO)PROPIONANILIDA

5 (a) Preparación de 3-cloro-4-(dimetilamino)nitrobenzenceno

A una mezcla de 10 partes (0'052 moles) de 3,4-dicloro-nitrobenzenceno y 30 partes (0'225 moles) de dimetilamina acuosa al 40%, se añadió metanol suficiente para dar una disolución homogénea. Esta fué sometida a reflujo durante 14 horas, y fué  
10 vertida después en agua para dar un sólido. El sólido fué filtrado y recristalizado a partir de hexano para dar 10'2 partes de un producto que fundía de 75'5° a 77° C. Esto es un rendimiento de 98% de 3-cloro-4-(dimetilamino)nitrobenzenceno.

(b) Preparación de 3-cloro-4-(dimetilamino)anilina

15 Una mezcla de 3'1 partes (0'015 moles) de 3-cloro-4-(dimetilamino)nitrobenzenceno, 4 partes (0'034 átomos-gramo) de estaño granulado, y 15 partes (0'13 moles) de ácido clorhídrico concentrado, fué calentada en un baño de vapor durante 1 hora. La mezcla se hizo después alcalina con hidróxido amónico concen-  
20 trado y se filtró. Tanto el filtrado como la pasta del filtro fueron extraídos con cloroformo. Los extractos en cloroformo fueron combinados, secados y evaporados para dar un producto que fué recristalizado a partir de hexano para dar 1'3 partes  
25 de un sólido que fundía de 62° a 63° C. Esto es un rendimiento de 50% de 3-cloro-4-(dimetilamino)anilina.

(c) Preparación de 3'-cloro-4'-(dimetilamino)propionanilida.

A una disolución de 5 partes (0'03 moles) de 3-cloro-4-(dimetilamino)anilina y 3 partes (0'03 moles) de trietilamina en 17'5 partes de benceno, se añadieron 2'8 partes (0'03 moles)  
30 de cloruro de propionilo gota a gota. La mezcla de reacción fué

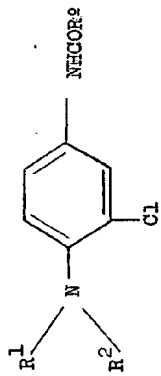


- agitada durante 1 hora y después fué diluída con agua. La capa de benceno fué lavada con hidróxido de sodio acuoso al 5% y con agua, y fué después evaporada. El residuo que quedó fué recristalizado a partir de hexano para dar 6'3 partes de un sólido que fundía de 89° a 90° C. Por análisis se encontró que éste contenía 58'4% de C, 7'7% de H, 12'2% de N y 15'8% de Cl. Los valores calculados para  $C_{11}H_{15}ClN_2O$  son 58'3% de C, 6'7% de H, 12'4% de N y 15'6% de Cl. Esto es un rendimiento del 95% de 3'-cloro-4'-(dimetilamino)propionanilida.
- 10 De una forma como la descrita para el Ejemplo 1, fueron preparados los siguientes compuestos, que tienen las características indicadas en las Tablas III, IV, V y VI.

30 5220



TABLA III

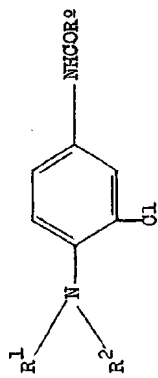


Ejemplo	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sub>0</sub>	P.F. (gr.)	Disolvente de recristalización	Rendimiento (%)
2	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	83-85	-	27
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	61-65	Metanol acuoso	28
4	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	72-73	Ciclohexano	27
5	n-C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-	87,5-88,5	Hexano-tolueno	21
6	iso-C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	78-83	Hexano	92
7	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	105-107	Ciclohexano	39
8	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )CH-	86-87	Hexano	66
9	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-	86-88	Ciclohexano	52
10	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	93-95	Hexano	61
11	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )CH-	86,5-88,5	Hexano	46
12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	84-85	Hexano	73
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )CH-	80-82	-	23
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-	115-116	Tolueno	58
15	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Oil	-	74
16	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )CH-	53,5-55,5	-	90

342500



TABLA IV

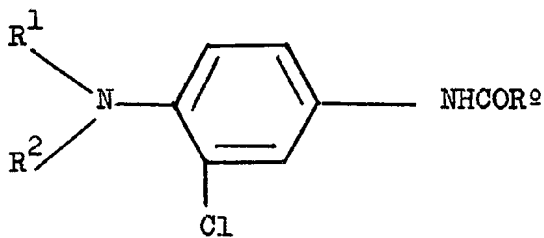


Ejemplo	Fórmula empírica	Análisis		Teoría	Hallado
		% Cl	% N		
2	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	13,9	11,0	11,0	10,9
3	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	13,2	10,4	10,4	10,5
4	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	14,7	11,6	11,6	11,6
5	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	14,0	11,1	11,1	11,0
6	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	14,7	11,6	11,6	11,4
7	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	13,9	11,0	11,0	10,7
8	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O	12,5	9,9	9,9	9,7
9	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	14,0	11,1	11,1	11,0
10	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	13,9	11,0	11,0	10,8
11	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O	12,0	9,5	9,5	9,4
12	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	14,7	11,6	11,6	11,6
13	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	13,2	10,4	10,4	10,4
14	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O	14,9	11,7	11,7	11,7
15	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O	12,5	9,9	9,9	9,6
16	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>2</sub> O	10,9	8,6	8,6	8,5

340720



Un método conveniente para preparar estructuras de



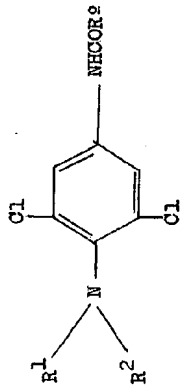
es clorar las correspondientes 2-cloro-4-nitroanilinas (ver la  
Tabla I), reducir después (por el Método C por ejemplo) los  
3,5-dicloro-4-(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N)nitrobenzenos resultantes a las correspon-  
dientes 3,5-dicloro-4-(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N)anilinas, y finalmente acilar estas  
10 anilinas a las anilidas de esta invención (por ejemplo por el  
Método D).

Por ejemplo, fué preparado 3,5-dicloro-4-(dimetilamino)ni-  
trobenceno como fué descrito por Lemaire y Lucas, J. American  
Chemical Soc., 73, 5198(1951), y reducido después a 3,5-di-clo-  
15 ro-4-(dimetilamino)anilina como ha sido descrito por Drake y  
otros, J. American Chemical Soc., 68, 1602 (1946). Cuando se  
clora 3-cloro-4-(dimetilamino)nitrobenceno con un exceso de  
cloro, ocurre una desmetilación y resulta 3,5-dicloro-4-(me-  
tilamino)nitrobenceno.

20 Las Tablas V y VI dan datos pertinentes acerca de anili-  
das 3,5-dicloro-4-(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N)-sustituídas.



TABLA V

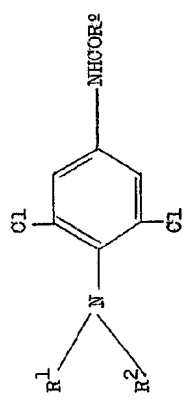


<u>Ejemplo</u>	<u>R<sup>1</sup></u>	<u>R<sup>2</sup></u>	<u>R<sub>o</sub></u>	<u>P.F. (°C.)</u>	<u>Disolvente de recristalización</u>	<u>Rendimiento (%)</u>
17	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> -	97-99	Hexano	21
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	135-137	Metanol	31
19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-	128-130	Benceno-Hexano	45
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> -	87-88, 5	Hexano	47

31 5220



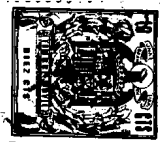
TABLA VI



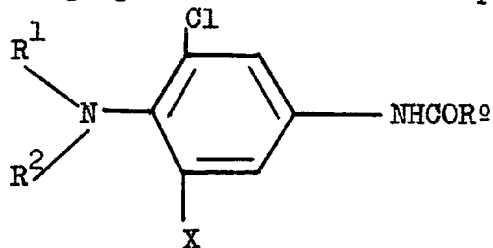
Análisis de preparaciones de:

Ejemplo	Fórmula empírica	Análisis (%)		
		Elemento	Teoría	Hallado
17	$C_{13}H_{18}Cl_2N_2O$	C, Cl, N	24,5 9,7	24,2 9,7
18	$C_{11}H_{14}Cl_2N_2O$	C, H, Cl, N	50,6 5,4 27,2	50,7 5,5 27,2
19	$C_{12}H_{14}Cl_2N_2O$	C, Cl, N, O	26,0 10,3	26,3 10,1
20	$C_{14}H_{20}Cl_2N_2O$	C, H, Cl, N, O	23,46 9,27	23,09 9,30

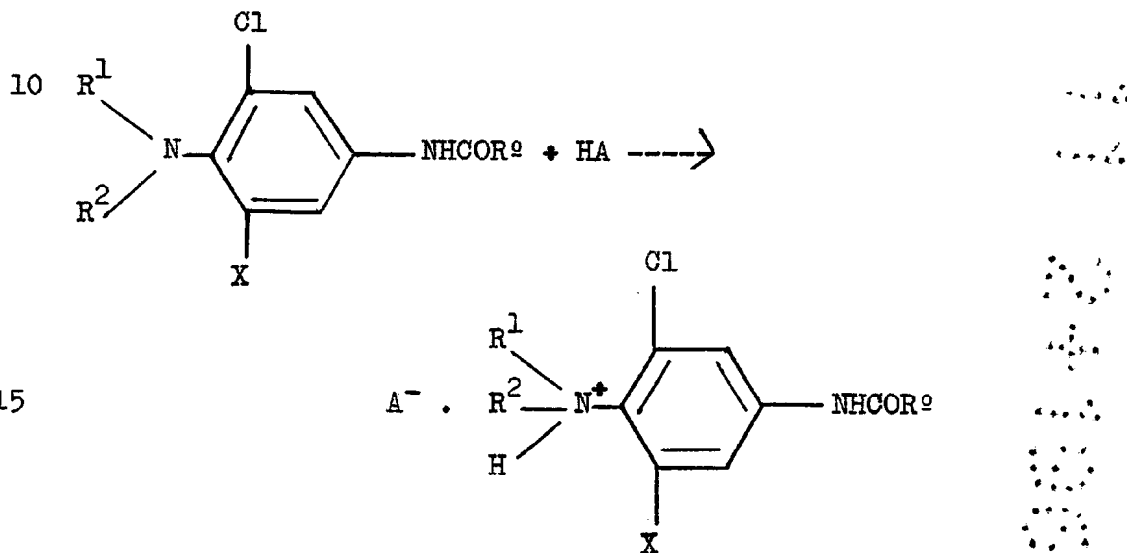
30 5220



El grupo amino en estos compuestos de



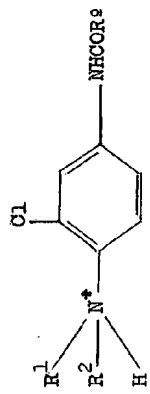
5 puede ser neutralizado con un ácido (AH) (corrientemente se usa un equivalente), para dar sales de estas anilidas herbicidas. La siguiente reacción representa estas preparaciones:



20 Los ácidos que pueden ser utilizados para preparar estas sales por adición de ácido incluyen el bromhídrico, clorhídrico, nítrico, sulfúrico, fluobórico, acético, oxálico y maléico. La Tabla VII da sales típicas de estas anilidas:



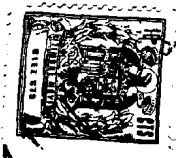
TABLA VII



Preparaciones de: A<sup>-</sup>, R<sup>2</sup>

Ejemplo	R <sup>1</sup>		R <sup>2</sup>		A <sup>-</sup>	P.F. (°C)	Rendimiento (%)	Elemento	Análisis (%)	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -					Teoría	Hallado
21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	Cl <sup>-</sup>	187 (descomp.)	35	Cl	27,00	27,03
22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )CH-	Cl <sup>-</sup>	Oil	85	Cl	10,63	10,66
23	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-	HOOC <sup>-</sup>	120-123	56	Cl	23,28	23,30
								N	9,18	9,20
								N	10,3	10,77
								N	8,2	8,5

301020



Las anilidas amino-sustituídas de esta invención, bien solas o en mezcla, muestran excelente actividad herbicida de post-emergencia sobre una variedad de malezas monocotiledóneas y dicotiledóneas. Para uso como herbicidas, los compuestos de esta invención pueden ser formulados de muchas maneras, tales como polvos mojables, concentrados en emulsión, polvos finos o polvos granulados, y se aplican a las plantas que han de ser tratadas como se desea, en una corriente de aire o en pulverización acuosa, por ejemplo, o por medio de un aplicador de gránulos.

Las composiciones se preparan a partir de los compuestos de esta invención incluyéndolos en un vehículo agronómicamente aceptable, añadiendo agentes activos de superficie u otros aditivos, si se desean, y mezclándolos para dar una mezcla formulada de un modo uniforme. Por "vehículo agronómicamente aceptable" se entiende cualquier sustancia que pueda emplearse para disolver, suministrar o difundir el producto químico que debe usarse en él sin perjudicar la efectividad del agente tóxico, y que no causa daño permanente a ambientes, tales como el suelo, el equipo y los cultivos agronómicos.

Las formulaciones de concentrado en emulsión pueden prepararse disolviendo las anilidas amino-sustituídas de esta invención en un disolvente orgánico agronómicamente aceptable, y añadiendo un agente emulsificante soluble en el disolvente. Disolventes adecuados para estas anilidas se han encontrado en los disolventes orgánicos de tipo hidrocarburo, hidrocarburo clorado, cetona, éster, alcohol y amida, tales como xileno, naftas, dicloruro de etileno, ciclohexanona, metiletilcetona, isoforona, hexanoato de metilo o dimetilformamida, siendo las cetonas o las mezclas cetona-hidrocarburo los disolventes preferi-

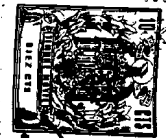
30 5220



dos. Los agentes emulsificantes pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico. Agentes activos de superficie aniónicos comprenden sulfatos o sulfonatos de alcohol, sulfonatos o sulfosuccinatos de alcoholareno, tales como dodecibencenosulfonato de calcio o dioctil sulfosuccinato de sodio. Agentes activos de superficie catiónicos comprenden sales de alcoholamina de ácido graso y compuestos cuaternarios de alcohol de ácido graso, tales como clorhidrato de laurilamina o cloruro de laurildimetilbencilamonio. Agentes emulsificantes no iónicos que pueden ser usados comprenden productos de adición con óxido de etileno de alcoholfenoles, alcoholes grasos, mercaptanos o ácidos grasos, tales como ésteres de ácido esteárico con polietilenglicol, o ésteres de alcohol palmitílico o de octilfenol con polietilenglicol, que tengan aproximadamente de 7 a 100 grupos. La concentración de los ingredientes activos puede variar desde 10 a 80%, pero es preferible de 25 a 50%, y la concentración de los agentes emulsificantes es usualmente de 0'5 a 10% en peso, siendo el vehículo el resto de la formulación.

Las sales de las anilidas amino-sustituídas pueden ser aplicadas convenientemente en forma de una disolución acuosa, ya que muchas de las sales tienen solubilidad en agua suficiente para dar una concentración del ingrediente activo que es activa como herbicida.

Los polvos mojables se preparan incorporando las anilidas a un vehículo sólido finamente dividido y un agente activo de superficie o mezcla de agentes activos de superficie. Se han encontrado vehículos sólidos adecuados para este uso en los tipos naturales de arcillas, silicatos, sílices, carbonatos, calizas y materiales orgánicos. Típicos de éstos son el caolín, tierra de batán, talco, tierra de diatomeas, caliza magnésica, dolomita,

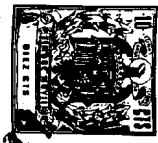


harina de cáscara de nuez, polvo de tabaco y aserrín. Los  
agentes humectantes y emulsificantes usados comúnmente compren-  
den alcohilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos, ácidos  
grasos y alcohilaminas, sulfonatos de alcohilareno y sulfo-  
5 succinatos de dialcohílo; los agentes extendedores comprenden  
materiales tales como laurato de manitan y glicerol, y un conden-  
sado de poliglicerol y ácido oleico modificado con anhídrido  
ftálico; y los agentes dispersantes comprenden materiales tales  
como la sal sódica del copolímero de anhídrido maleico y una  
10 olefina tal como diisobutileno, lignin sulfonato de sodio y  
sulfonatos de formaldehído-naftaleno y sodio.

Los polvos mojables típicos pueden contener, por ejemplo,  
de 10 a 80% de las anilidas herbicidas, y usualmente es desea-  
ble añadir de 1 a 10% en peso de agente activo de superficie,  
15 siendo el vehículo, desde luego, el resto de la formulación.

Los concentrados en polvo se preparan mezclando las ani-  
lidas de esta invención con vehículos inertes empleados nor-  
malmente para la fabricación de polvos pesticidas para uso  
agrícola, tales como talcos, arcillas finamente molidas, piro-  
20 filita, tierra de diatomeas, carbonato de magnesio, azufre o  
harinas vegetales tales como las de semilla de soja, madera,  
trigo, semilla de algodón y cáscara de nuez. Comúnmente se  
preparan concentrados en polvo que contienen de 20 a 80% del  
agente tóxico, pero, en la forma en que se usan, los polvos  
25 contienen preferiblemente de 1 a 20% del ingrediente activo.  
Los concentrados en polvo pueden prepararse convenientemente  
diluyendo una formulación de polvo mojable con los vehículos  
sólidos finamente molidos que se usan habitualmente en polvos  
pesticidas.

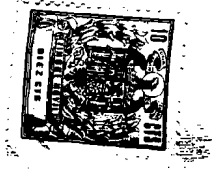
30 Las formulaciones granulares se preparan incorporando las



anilidas de esta invención a formas granulares o en píldoras de vehículos agronómicamente aceptables, tales como arcillas granulares, vermiculita, carbón vegetal, salvado o carozo de maíz triturados, en una gama de tamaños desde tamiz nº 8 a nº 5 60 (Normas Tyler). Tales formulaciones granulares pueden ser preparadas para que contengan la anilida desde 1 hasta 50 % en peso.

Un método conveniente para preparar una formulación sólida es impregnar con el agente tóxico de anilida el vehículo 10 sólido, por medio de un disolvente volátil, tal como acetona. De esta manera pueden incorporarse también sustancias auxiliares, tales como fertilizantes, activadores, agentes sinérgicos, adhesivos y distintos agentes activos de superficie. Además, pueden usarse pesticidas, incluyendo insecticidas y fungicidas, 15 mezclados o en conjunción con los agentes herbicidas de esta invención.

Las anilidas de esta invención fueron evaluadas según un procedimiento normalizado de selección de herbicidas. Este procedimiento implica plantar semillas de cultivos representativos 20 y malezas en el suelo, dejar que germinen las semillas y, cuando las plantículas tienen una edad de dos semanas aproximadamente, aplicarles el compuesto que se ensaya. Las respuestas fitotóxicas y el estado de desarrollo de las plantas en ensayo se miden dos semanas más tarde aproximadamente. Se aplican los 25 agentes en las proporciones deseadas en kilogramos por hectárea, usualmente en el intervalo de 0'5 a 10 kilogramos, y a una proporción normalizada de vehículo, usualmente unos 190 litros por acre si es una pulverización, aunque pueden usarse proporciones superiores e inferiores de vehículo. Sin embargo, el 30 factor más importante en la determinación de la utilidad her-



bicida es la proporción en que se aplica.

Las plantas monocotiledóneas en estos estudios comprenden la gramínea de patio (Echinochloa crusgalli), grama (Digitaria sanguinalis), cola de zorro (Setaria glauca), mijo (Setaria italica), arroz (Oryza sativa), raigrás (Lolium multiflorum), 5 pasto del Sudán (Sorghum sudanensis), trigo (Triticum vulgare) y avena silvestre (Avena fatua).

Las plantas dicotiledóneas comprenden la pamplina (Stellaria media), trébol (Trifolium repens, variedad ladino), 10 acedera rizada (Rumex crispus), lino (Linum usitatissimum), malva de la India (Abutilon theophrasti), cenizo (Chenopodium album), mostaza (Brassica kaber), amaranto (Amaranthus retroflexus), ambrosía (Ambrosia artemisiifolia), acedera común (Rumex acetosa), soja (Soja max), tomate (Lycopersicum esculen- 15 tum), y zanahoria silvestre (Daucus carota).

En la Tabla VIII se dan los resultados para malezas monocotiledóneas típicas, y en la Tabla IX para malezas dicotiledóneas típicas:

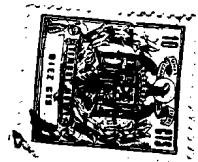


TABLA VIII

PORCENTAJE DE FITOTOXICIDAD A UNA PROPORCION DE 1,4 Kg/acre

	<u>Compuesto del Ejemplo</u>	<u>Gramas</u>	<u>Cola de zorro</u>	<u>Mijo</u>	<u>Avena silvestre</u>
5	1	50	100	70	80
	2	-	60	100	-
	3	70	90	100	-
	4	-	-	-	90
	5	80	100	100	90
10	6	80	90	100	90
	7	-	80	100	-
	8	-	90	100	-
	9	80	-	100	100
	10	70	70	-	60
15	12	70	100	80	-
	13	99	100	100	80
	14	90	100	100	60
	18	60	100	100	90
	19	90	100	-	95
20	21	95	100	100	-
	22	80	100	100	-

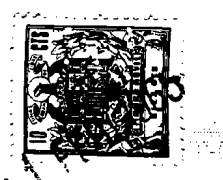


TABLA IX

PORCENTAJE DE FITOTOXICIDAD A UNA PROPORCION DE 1.4 Kg/acre

	<u>Compuesto del Ejemplo</u>	<u>Acedera rizada</u>	<u>Cenizo</u>	<u>Malva de la India</u>	<u>Mostaza</u>	<u>Amaranto</u>	<u>Acedera común</u>
5	1	90	100	100	100	100	-
	2	100	100	100	100	100	-
	3	100	100	100	100	100	-
	4	90	-	100	90	70	-
	5	100	-	100	90	100	-
10	6	100	-	100	100	100	-
	7	100	100	100	100	100	100
	8	100	-	100	100	100	100
	9	100	-	100	100	100	-
	10	70	100	100	100	90	100
15	11	70	100	-	80	80	80
	12	100	-	100	100	100	100
	13	100	100	100	-	100	-
	14	100	-	100	100	100	100
	15	100	100	40	90	90	90
20	16	100	-	60	100	90	100
	17	100	100	20	100	90	-
	18	100	100	100	100	100	100
	19	80	100	30	100	90	40
	20	90	-	-	100	70	70
25	21	100	100	100	-	100	-
	22	100	100	100	-	100	-

Los compuestos de esta invención son excelentes herbicidas de post-emergencia, tanto para malezas del tipo de las monocotiledóneas como de las dicotiledóneas

30 5220



Se utilizó un ensayo normalizado de herbicida para comparar anilidas amino-sustituídas. En este ensayo se plantaron macetas con dos plantas monocotiledóneas representativas (Avena fatua y Setaria italica) y dos plantas dicotiledóneas representativas (Abutilon theophrasti y Rumex crispus). Se hizo un ensayo de post-emergencia en el que las plantas se dejaron germinar, y dos semanas después les fueron aplicados los agentes. En ambos procedimientos se aplicaron los compuestos de ensayo en una proporción de 1,35 kilogramos/acre. Se anotaron los datos en forma de porcentaje medio de muertes. La tabla X da los resultados, y se demuestra que la actividad herbicida práctica reside solamente en estructuras específicas de anilida amino-sustituída.

15

TABLA X

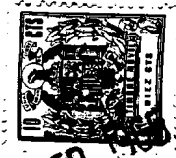
PORCENTAJE DE FITOTOXICIDAD DE DIFERENTES ESTRUCTURAS DE ANILIDA AMINO-SUSTITUIDA

<u>Compuesto</u>	<u>Post-emergencia a 1,4 Kg/acre</u>	
	<u>Monocotiledóneas</u>	<u>Dicotiledóneas</u>
3-Cl-4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NHCOCH <sub>3</sub>	0	40
20 3-Cl-4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NHCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	90	95
3,5-Cl <sub>2</sub> -4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> NHCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5	35
3,5-Cl <sub>2</sub> -4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> NHCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	95	100
3-Cl-4-Ciclohexil-NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NHCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0	45
3-Cl-4-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NHCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	65	85

25

Se evaluaron compuestos representativos en forma de herbicidas acuáticos. Para este ensayo se cultiva lenteja de agua (Lemma minor) en un tanque de 95 litros forrado de polietileno, que contiene agua y una pequeña cantidad de tierra. El pH se mantiene a 6,0. Se preparan disoluciones o suspensiones acuo-

30



sas del compuesto de ensayo de forma que contengan 1, 5 y 10  
 p.p.m. A porciones de 200 ml. de estas concentraciones del  
 compuesto de ensayo se añade una mínima cantidad de la lente-  
 ja de agua. En el ensayo se incluyen controles no tratados y  
 5 un herbicida acuático normalizado (un cloruro de alcohildime-  
 tilbencilamonio, conocido comercialmente como HYAMINE 3500).  
 Los ensayos se mantienen en un invernadero bajo condiciones  
 normalizadas de temperatura y humedad durante dos semanas, y  
 después se clasifican visualmente en cuanto a la toxicidad y  
 10 crecimiento. Se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla.  
 XI):

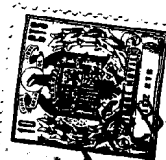
TABLA XI

PORCENTAJE DE FITOTOXICIDAD PARA LA LENTEJA DE AGUA:

	<u>Compuesto del ejemplo</u>	<u>Concentración (ppm.)</u>		
		<u>1</u>	<u>5</u>	<u>10</u>
15	3	90	100	100
	5	100	100	100
	8	80	100	100
	9	70	100	100
20	13	20	50	90
	17	0	100	100
	18	20	90	90
	22	20	50	90
	23	50	70	90

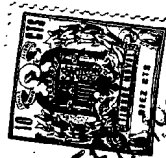
25

Así pues, los compuestos representativos de esta inven-  
 ción han demostrado excelente aptitud como herbicidas acuáticos.  
 En el mismo ensayo han sido ineficaces herbicidas tales como la  
 3',4'-dicloropropionanilida, 3',4'-dicloro-2,2-dimetilpropiona-  
 30 nilida y 3',4'-dicloroisobutiranilida.



Se realizó un ensayo en campo en el que se compararon 3'-cloro-4'-(dimetilamino)propionanilida (Ejemplo 1), 3'-cloro-4'-dimetilamino-2-metilvalerianilida (Ejemplo 13) y 3',5'-dicloro-4'-(dimetilamino)propionanilida (Ejemplo 18) con respecto a la tolerancia del cultivo y represión de malezas. En este ensayo se plantaron 27 cultivos seleccionados en hileras en un área que se sabía daba una población densa, tanto de malezas monocotiledóneas como de dicotiledóneas. Dieciséis días después de la siembra, se aplicaron los productos químicos en forma de pulverizaciones acuosas al área plantada, en forma de un tratamiento conjunto a dosis de 0,45 y 1,8 kilogramos por acre, en un volumen de vehículo de 190 litros por acre. Una semana después, se evaluaron las tolerancias para el cultivo y la represión de malezas. Se consideró que un cultivo era tolerante si se producía un daño de menos del 30 %.

Se encontró que se había obtenido una excelente represión tanto de las malezas del tipo herbáceo como de las de hoja ancha, particularmente a la dosis superior. Los cultivos que se encontró que eran tolerantes a proporciones de los tres compuestos suficientes para reprimir las malezas, comprenden cebada (Hordeum vulgare), zanahorias (Daucus carota), variedad sativa), maíz (Zea maize, variedad indentata), maíz dulce (Zea maize, variedad saccharata), algodón (Gossypium herbaceum), judías de lima (Phaseolus limensis), cebollas (Allium cepa) y sorgo (Sorghum vulgare). Además, se encontró que el lino (Linum usitatissimum) era tolerante a la 3'-cloro-4'-dimetilamino-2-metilvalerianilida. Este compuesto (Ejemplo 13) era ligeramente más activo desde el punto de vista herbicida que los otros dos y, además, dió represión de pre-emergencia de la verdolaga común (Portulaca oleracea), maleza particularmente perniciosa.

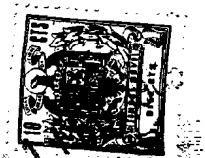


Las proporciones óptimas que dieron represión práctica de malezas unido a tolerancias aceptables del cultivo eran de 0,9 a 1,4 kilogramos por acre.

En un tipo similar de ensayo que implicaba cultivos de cereales, con los productos químicos de los ejemplos 1, 13 y 18 aplicados a 0,9 y 1,8 kilogramos de ingrediente activo por acre, se encontró que la cebada (Hordeum vulgare), avena (Avena sativa), centeno (Secale cereale) y trigo (Triticum vulgare) eran tolerantes a proporciones de aplicación suficientes para reprimir las malezas.

En otro ensayo similar al anterior, se evaluaron 3'-cloro-4'-propilamino-metacrilanilida (Ejemplo 5), 3'-cloro-4'-(dimetilamino)isobutiranilida (Ejemplo 12) y 3'-cloro-4'-(dimetilamino)metacrilanilida. Se encontró que, a una dosis de 1,4 kilogramos por acre, la cebada (Hordeum vulgare), los rábanos (Raphanus sativus), el arroz (Oryza sativa), y legumbres tanto de semilla grande como pequeña (Leguminosae) eran tolerantes al compuesto del Ejemplo 5; la alfalfa (Medicago sativa), el maíz (Zea maize), sorgo (Sorghum vulgare) y pasto del Sudán (Sorghum sudanensis) eran tolerantes al compuesto del Ejemplo 12; las judías (Phaseolus vulgaris), el maíz (Zea maize), las cucurbitáceas (Cucurbitaceae), los rábanos (Raphanus sativus), el sorgo (Sorghum vulgare), pasto del Sudán (Sorghum sudanensis) y muchos cereales, eran tolerantes a los compuestos del Ejemplo 14, y se obtuvo en todos los casos una represión excelente de las malezas.

Por esta invención se provee un nuevo tipo de herbicida de anilida que tiene especial efecto a causa de los sustituyentes alcoholamínicos nucleares. Constituye éste un pequeño y selectivo grupo de anilidas desconocidas hasta ahora, y para



el que era impredecible la actividad herbicida mostrada.

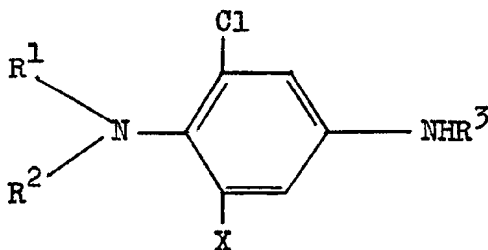
Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 20 de enero de 1964, bajo el nº 338.596, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- 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 siguientes:

1.- Un método para preparar una composición herbicida caracterizado por mezclar al menos una anilida de la fórmula

15



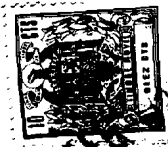
20

donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o un grupo alcohilo que tiene 1-4 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de los R sea alcohilo,

R<sup>3</sup> es un grupo acilo que consta de propionilo, isobutirilo, alfa-metilvalerilo o metacrililo, y

X es hidrógeno o cloro, o al menos una sal derivada de ellos, con un vehículo agronómicamente aceptable para ella.

2.- Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicha anilida es 3'-cloro-4'-(dimetilamino)-propionanilida.



3.- Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicha anilida es 3'-cloro-4'-(dimetilamino)isobutiranilida.

5 4.- Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicha anilida es 3'-cloro-4'-dimetilamino-2-metilvaleranilida.

5.- Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicha anilida es 3'-cloro-4'-(dimetilamino)metacrilamida.

10 6.- Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicha anilida es 3'-cloro-4'-(propilamino)metacrilamida.

15 7.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado por mezclar adicionalmente al menos un agente tensioactivo.

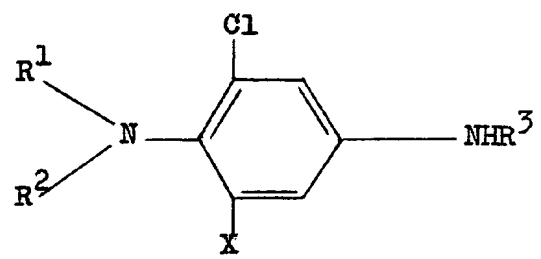
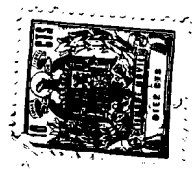
8.- Un método de acuerdo con el punto 7, caracterizado por preparar la composición en la forma de un concentrado en emulsión.

20 9.- Un método de acuerdo con el punto 7, caracterizado por preparar la composición en la forma de un polvo mojable.

10.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado por preparar la composición en la forma de un concentrado en polvo.

25 11.- Un método de reprimir el desarrollo de plantas no deseadas, caracterizado por aplicar a la zona que ha de ser protegida de tal desarrollo, y en una cantidad suficiente para inhibir tal desarrollo, una anilida que tiene la fórmula

30 5220



5

donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o un grupo alcoholo que tiene 1-4 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de los R sea alcoholo,

R<sup>3</sup> es un grupo acilo que consta de propionilo, isobutirilo, alfa-metilvalerilo o metacrililo, y

X es hidrógeno o cloro, o al menos una sal de aquélla por adición de ácido.

12.- Un método de acuerdo con el punto 11, caracterizado por el hecho de que dicha anilida se emplea en la proporción de 0,5 a 10 kilogramos por acre.

13.- Un método para preparar una composición herbicida.

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

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

Madrid, 11 FER 1965

P.A.  
Por Fusion  
*[Handwritten signature]*

30 5220

A.F.A.

*[Handwritten initials]*