

380560

P.-44.973

Nº 17985 A/69 and
Nº 20442 A/69
Case K 1091 + K 1138

| | |
|-------------------|-------------|
| SECCION | |
| CLASIFICACION | |
| CLASE <u>C-07</u> | <u>A-01</u> |
| SUBCLASE <u>E</u> | <u>N</u> |

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de MONTECATINI EDISON S.p.A., AGOSTINO BARUFFINI,
FRANCO GIALDI y RICCARDO PONCI

entidad / ~~extranjera~~ italiana

con domicilio en Foro Buonaparte 31, Milán, Italia

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE N,N-DIALCOHIL
NAFTAMIDAS"

Prioridad: Italia, 10 de Junio de 1.969, Nº 17.985 A/69 y
1 de Agosto de 1.969, Nº 20.442 A/69

380560



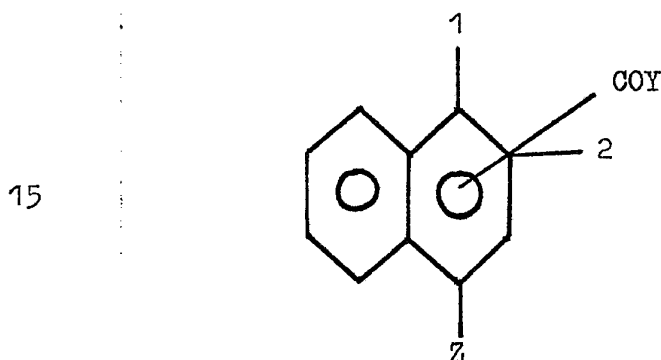
P.- 44.973

Nº 17985A/69 and
Nº 20442 A/69
Case K 1091 + K 1138

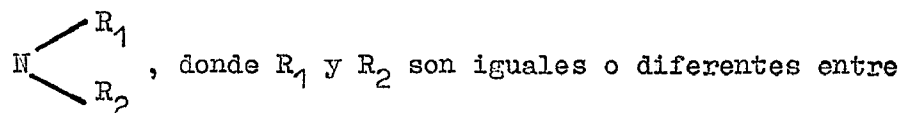
La presente invención se refiere a algunas N,N-dialcoholnaftamidas y a su uso como herbicidas, así como a las composiciones que las contienen y a su uso para los mismos fines.

5 Estas N,N-dialcoholnaftamidas son compuestos nuevos, excepto una que, aunque conocida como compuesto, nunca ha sido usada ni ha sido señalada como medio útil para luchar contra el crecimiento de plantas indeseables.

10 El grupo que comprende los compuestos que caen dentro del campo de la invención se define, en sus límites, por la fórmula general:



20 donde la agrupación COY puede estar en posición 1 ó 2. Cuando está en posición 2, Y = N (sec-butil)₂ y Z = H; mientras que cuando COY está en posición 1, Z = H o un halógeno elegido del grupo que consta de Cl y Br, e Y =



25 sí; cuando R₁ ≠ R₂, representan un grupo alcohol elegido del grupo que consta de n-propilo, isopropilo, sec-butilo, sec-amilo; mientras que cuando R₁ = R₂, uno es sec-butilo y el otro es un alcohol de cadena línea o ramificada, de 1 a 5 átomos de carbono.

22.6.70.

380560



Es sabido (patente EE.UU. 2.394.916) que los ácidos naftoicos, sus sales y sus ésteres pueden ser usados como reguladores del crecimiento de las plantas. No parece que ninguno de ellos haya sido usado como herbicida, indudablemente a causa de su insuficiente eficacia.

En la patente EE.UU. nº 3.305.583 se mencionan las N,N-dietil, dimetil, di-n-butil 2-naftamidas, como medios adecuados para luchar contra el crecimiento de algas en las aguas.

El solicitante ha hallado ahora, sorprendentemente, que entre los numerosos compuestos comprendidos en la clase de las alcoholnaftamidas hay algunos de estos compuestos que poseen propiedades bastante valiosas, desde el punto de vista práctico, como herbicidas, mientras que en la mayor parte de los casos (tal como, por ejemplo, los ácidos alfa- y betanaftoicos, sus amidas simples, las alfa- y beta N-mono-alcoholnaftamidas, las alfa-N,N-dialcoholnaftamidas con un alcohol que tenga menos de 3 átomos de carbono, la alfa-N,N-di-n-butilnaftamida, las beta-N,N-dialcoholnaftamidas con alcoholes distintos del sec-butilo) tales compuestos no son activos en absoluto, o solo lo son en grado insuficiente para usos prácticos.

En comparación con este gran número de productos, las composiciones señaladas por el solicitante como herbicidas eficaces solo representan una pequeña parte del total. La actividad herbicida aparece y es reforzada en estructuras moleculares concretas, que, de forma inesperada, pueden denominarse "críticas".

Las presentes nociones sobre la correlación entre estructura y actividad, en este campo, no permiten,

380560



ni siquiera a un experto en la técnica, prever los resultados de una investigación, por lo que los resultados favorables son completamente inesperados. Esto se prueba, por ejemplo, por el hecho de que los ácidos 3-cloro (bromo) y 4-cloro (bromo) -alfa-naftónicos tienen, ambos, una actividad herbicida muy mala, pero, aunque las N,N-dialcoholamidas derivadas del ácido 3-cloronaftónico, en general, tienen una actividad herbicida insuficiente, algunas N,N-dialcoholamidas del ácido 4-cloro (bromo) -alfa-naftónico alcanzan un nivel excelente de actividad, mientras que otras N,N-dialcoholamidas de la misma clase, estructuralmente bastante similares, son mucho menos activas, de manera que no pueden ser consideradas útiles para una aplicación práctica como herbicidas.

Considérese, además, el caso de las alfa-N,N-dialcoholnaftamidas; los términos alcoholos que tienen menos de 3 átomos de carbono presentan poca actividad. Esta actividad se eleva hasta un nivel útil en las n-di- y diiso-propil naftamidas. Desaparece casi totalmente en la di-n-butil, para elevarse inesperadamente hasta un nivel mucho mayor que el de los dos anteriores en la di-sec-butilnaftamida, mientras que la diisobutil-naftamida es poco activa.

Así, la di-n-amil es inactiva, mientras que la di-sec-amilnaftamida es muy activa. En las beta-N,N-dialcoholnaftamidas, inesperadamente, en ningún término aparece ninguna actividad herbicida de importancia, excepto en la N,N-di-sec-butilnaftamida.

Los herbicidas según la invención, que actúan tanto antes del brote como después del brote, son herbicidas.

26.5.70.

380560



das selectivos, ya que, particularmente antes del brote,
actúan preferiblemente sobre ciertas plantas, y dejan
sin afectar a otras clases de plantas; además, estorban
el crecimiento de las hierbas infestantes, dejando sin
5 daño a las plantas útiles. Son sustancialmente agentes
destructores de malas hierbas, muy específicos. Estas im
previsibles características de los mismos son muy valio-
sas y bastante poco corrientes, como es bien sabido por
los expertos en la técnica, y se ponen en evidencia, en
10 su aspecto más importante, por el hecho de que también
inhiben el crecimiento de plantas infestantes que son
botánicamente muy parecidas a plantas útiles, que, por el
contrario, quedan sin afectar.

Por ejemplo, la planta infestante Echinochloa
15 crus-galli y el arroz pertenecen a la misma familia de
gramíneas, y tienen una afinidad botánica muy próxima. El
crecimiento del infestante es bloqueado completamente, de
bido a los tratamientos efectuados con los herbicidas se-
gún la invención, mientras que las plantas de arroz no
20 presentan ningún signo de sufrimiento, aunque se usen do-
sis mayores que las que son suficientes para bloquear com
pletamente el desarrollo de la Echinochloa crus-galli.

El uso de agentes herbicidas según la inven-
ción demuestra ser muy conveniente para desherbar también
25 cultivos de diversas otras plantas útiles, tales como,
por ejemplo, guisantes, avena, judías, cebada, trigo,
maíz, no solo respecto al alto grado de selectividad an-
tes mencionado, sino también respecto a la cantidad de
principios activos que han de ser usados para alcanzar re-
30 sultados útiles. De hecho, las cantidades requeridas no

26.5.70.

380560

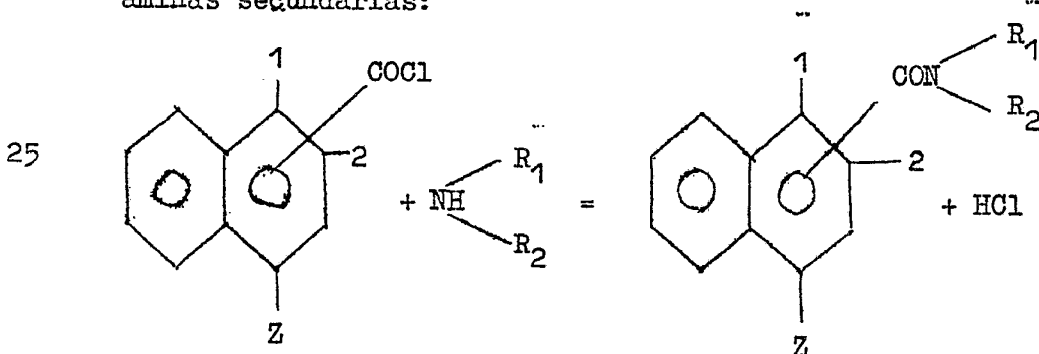


son muy importantes; pueden variar, como media, entre 2 y 10 kg/Ha, dependiendo de las condiciones ambiente, métodos seguidos para desherbar, y tipo y composición de las formulaciones.

5 Es bien sabido por los expertos en problemas de desherbar que la necesidad de disponer de herbicidas de pronunciada acción selectiva se deja sentir mucho aún hoy día, de manera que el descubrimiento de agentes herbicidas dotados de esta característica peculiar constituye ya, por sí mismo, una contribución considerable al progreso técnico en este campo.

Las N,N-dialcoholnaftamidas según la invención son sólidos o líquidos no volátiles, generalmente poco solubles en agua, pero solubles en los disolventes aromáticos o alifáticos comunes.

Su preparación no causa dificultades, ya que se puede conseguir aplicando métodos bien conocidos y recursos tecnológicos usados universalmente por los expertos de experiencia media en el campo de síntesis orgánicas. Se obtienen excelentes resultados, por ejemplo, usando la reacción conocida entre cloruros de alcoholo y aminas secundarias:



30 (donde Z, R₁ y R₂ tienen el significado antes indicado) y
26.5.70.

380560

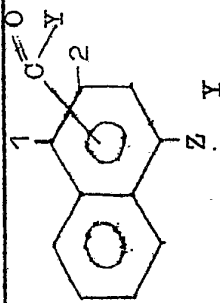


trabajando en un disolvente anhidro inerte, en presencia de un aceptor de ácido.

5 En la siguiente tabla se relacionan, como ejemplos representativos de la invención, y citando sus iniciales, algunas N,N-dialcoholnaftamidas (indicando también en la tabla algunas dialcoholamidas no descritas en la literatura).

26.5.70.

| Símbolo | Posición de | | C, % | H, % | | p.eb., °C, y presión, mmHg | p.f., °C, y disolvente | |
|---------|-------------|---|--|-----------|---------|----------------------------|------------------------|-----------------|
| | COY | Z | | Calculado | Hallado | | | |
| PA 264 | 1 | 4 | 80,52 | 80,31 | 8,89 | 8,72 | 127-129° Li-groína | |
| PA 390 | 1 | 4 | Alexander B. et al. T. Org. Chem. 25, 626 (1960) | | | | 132° 0,05 | 181-182° Hexano |
| PA 380 | 1 | 4 | 79,96 | 79,61 | 8,29 | 8,56 | | |
| PA 343 | 1 | 4 | 80,52 | 80,51 | 8,89 | 9,05 | 161° 0,05 | |
| PA 540 | 1 | 4 | 80,53 | 80,40 | 8,89 | 8,80 | 158-160° 0,2 | |
| PA 717 | 1 | 4 | 79,96 | 80,04 | 8,29 | 8,19 | 70-72° Li-groína | |
| PA 573 | 1 | 4 | 80,25 | 80,05 | 8,61 | 8,53 | | |
| PA 572 | 1 | 4 | 80,25 | 80,33 | 8,61 | 8,57 | 140-143° Li-groína | |
| PA 567 | 1 | 4 | 80,52 | 80,30 | 8,89 | 9,22 | 141-142° 0,05 | |



- N(C₄H₉sec.)₂
- N(C₃H₇n)₂
- N(C₃H₇iso)₂
- N(C₄H₉n)₂
- N(C₄H₉iso)₂
- N(C₂H₅)
N(C₄H₉sec.)
- N(C₄H₉sec.)
N(C₃H₇n)
- N(C₄H₉sec.)
N(C₃H₇iso)
- N(C₄H₉sec.)
N(C₄H₉iso)

380560



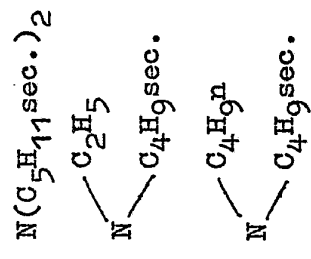
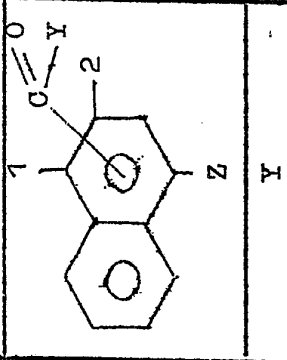


| Símbolo | Posición de COY | | C, % | | H, % | | P.eb., °C, y presión, mmHg | P.f., °C, y disolvente |
|---------|-----------------|---|------------|----------|------------|----------|-------------------------------|------------------------|
| | | | Calcu lado | Halla do | Calcu lado | Halla do | | |
| PA 515 | 1 | N $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} C_4H_9sec. \\ C_4H_9n. \end{matrix}$ | 80,52 | 80,76 | 8,89 | 8,82 | 58-60° hexano | |
| PA 388 | 1 | NHC ₄ H ₉ sec. | 79,26 | 79,01 | 7,54 | 7,42 | 122-123° ligroina | |
| PA 541 | 1 | N(C ₅ H ₁₁ n) ₂ | 80,98 | 80,89 | 9,38 | 9,52 | 156-157° 0,05 | |
| PA 542 | 1 | NHC ₅ H ₁₁ sec. | 79,63 | 79,64 | 7,94 | 7,93 | 105-107° EtOH | |
| PA 624 | 1 | N(C ₅ H ₁₁ sec.) ₂ | 80,98 | 91,26 | 9,38 | 9,40 | 81-83° NetOH/H ₂ O | |
| PA 263 | 2 | N(C ₄ H ₉ sec.) ₂ | 80,52 | 80,17 | 8,89 | 8,77 | 100-102° ligroina | |
| PA 710 | 2 | N(OH) ₂ | 78,36 | 78,64 | 6,58 | 6,63 | 78-80° ligroina | |
| PA 393 | 2 | N(C ₅ H ₇ iso) ₂ | 79,96 | 79,82 | 8,29 | 8,51 | 150-152° ligroina | |
| PA 394 | 2 | NHC ₄ H ₉ sec. | 79,26 | 79,39 | 7,54 | 7,54 | 124-126° ligroina | |
| PA 714 | 2 | N(C ₄ H ₉ iso) ₅ | 80,52 | 80,90 | 8,89 | 8,72 | 85-86° hexano | |
| PA 711 | 2 | NHC ₅ H ₁₁ sec. | 79,63 | 79,93 | 7,94 | 7,77 | 91-93° ligroina | |
| PA 712 | 2 | N(C ₅ H ₁₁ n) ₂ | 80,98 | 81,21 | 9,51 | 9,38 | 198-199° 0,05 | |

380560



| Símbolo | Posición de | | C, % | | H, % | | p.eb., °C, y presión, mmHg | p.f., °C, y di-solvente |
|---------|-------------|---|------------|----------|------------|----------|----------------------------|-------------------------|
| | COY | Z | Calcu lado | Halla do | Calcu lado | Halla do | | |
| PA 713 | 2 | 4 | 80,98 | 81,30 | 9,38 | 9,18 | 158-160° 0,05 | |
| PA 715 | 2 | 4 | 79,96 | 80,03 | 8,29 | 8,24 | | 61-63° éter de petróleo |
| PA 716 | 2 | 4 | 80,52 | 80,28 | 8,89 | 8,76 | | 74-75° ligrofina |

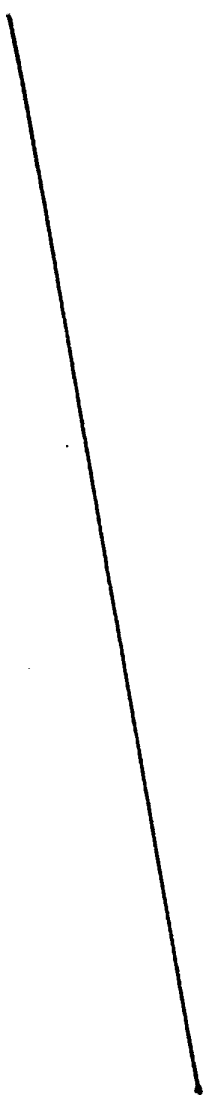


380560



En la tabla siguiente se relacionan las características físicas de N,N-dialcohol-halonaftamidas según la invención, y de otros compuestos análogos (aunque no comprendidos en la fórmula general) que sirven como compuestos comparativos, cuando Z = halógeno.

5



26.5.70.

22.6.70.

| Compuesto | Calculado | Hallado | P.f., °C, y disolvente |
|--|-------------------------|-----------------|--|
| 4-cloro-N,N-di-sec-butil- alfa-naftamida | C = 71,79% H = 7,61% | 71,91% 7,57% | 77,79°C en éter de petróleo o etanol agua |
| 4-cloro-N-sec-butil-alfa- naftamida | C = 68,83% H = 6,16% | 69,05% 6,13% | 140°C en etanol agua o ligroína |
| 4-bromo-N,N-di-sec-butil- alfa-naftamida | C = 62,98% H = 6,68% | 62,69% 6,67% | p.eb. 132°C a 0,1 mmHg |
| 3-cloro-N,N-di-sec-butil- naftamida | C = 71,79% H = 7,61% | 72,06% 7,61% | P.f. 144-146°C en hexano o li- groína o etanol + H ₂ O |
| 3-cloro-N,N-di-sec-butil- beta-naftamida | C = 71,79% H = 7,61% | 71,87% 7,58% | con metanol + H ₂ O o en ligroí- na |
| 4-cloro-N,N-dietil-alfa- naftamida | C = 68,83% H = 6,16% | 68,70% 6,15% | alcohol/agua o en hexano |
| 4-cloro-N,N-di-n-propil- alfa-naftamida | C = 70,46% H = 6,96% | 70,46% 6,96% | p.f. 85°C en etanol + H ₂ O o ligroína |
| 4-cloro-N,N-di-isopropil- alfa-naftamida | C = 70,46% H = 6,96% | 70,17% 6,85% | p.f. 137°C en etanol/H ₂ O o ligroína |
| 4-cloro-N,N-di-n-butil- alfa-naftamida | C = 71,79% H = 7,61% | 71,71% 7,57% | p.eb. 170-171°C a 0,01 mmHg |
| 4-cloro-N,N-n-butil-sec- butil-alfa-naftamida | C = 71,79% H = 7,61% | 71,78% 7,32% | p.eb. 174-175°C a 0,01 mmHg |
| 4-cloro-N,N-di-sec-amil- alfa-naftamida | C = 72,91% H = 8,91% | 72,98% 8,01% | p.eb. 175°C a 0,01 mmHg |

380560





En el uso de herbicidas se presenta, como es bien sabido, la necesidad de distribuir uniformemente, sobre superficies amplias, cantidades relativamente pequeñas de los principios herbicidas activos. Por esta razón, los principios activos no se usan, en general, solamente como tales, sino que se usan en composiciones preparadas según principios determinados, para obtener justamente la antes mencionada distribución uniforme de los propios principios activos.

En la preparación de composiciones que contienen como principios activos los herbicidas según la invención, no hay problemas concretos, ya que, en general, estos herbicidas son solubles en disolventes orgánicos de uso normal, tales como, por ejemplo, xilol, ciclohexano, cloruro de metileno, etc, y son considerablemente estables. Por tanto, se pueden obtener fácilmente composiciones adecuadas para la mayoría de los diversos requisitos, recurriendo a las nociones comunes de la técnica de formulación.

Por ejemplo, los agentes herbicidas según la invención pueden ser mezclados o depositados sobre sustancias inertes sólidas finamente subdivididas, tales como caolín, talco, tierra de diatomeas, arcillas, y se pueden usar como polvos. Estos polvos también pueden ser dispersados en agua, y las dispersiones se pueden usar para desherbar por pulverización. En este caso se añaden agentes humectantes, dispersantes, tal como, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos polioxietilados, éteres de alcoholes grasos polioxietilados, alcohol- o arilsulfonatos, lignosulfito y metilcelulosa, solamente con objeto de facilitar

30
26.5.70.

380560



la dispersión.

También se pueden usar con éxito composiciones granuladas obtenidas mezclando directamente entre sí agentes herbicidas según la invención con sustancias inertes granulares, tales como bentonita, sepiolita, vermiculita, attapulgita, pirofilita, fosforita, superfosfatos, etc, o pulverizando la sustancia activa, disuelta en un disolvente volátil, sobre un soporte granular, mezclando y secando luego los gránulos, o granulando mezclas de los principios activos con diluyentes inertes pulverulentos.

También se pueden usar concentrados emulsificables consistentes sustancialmente en una solución del principio activo en un disolvente orgánico inerte, con adición de agentes tensoactivos de diversas clases, que se pueden obtener fácilmente en el mercado, que sirven para hacer posible la formación de una emulsión cuando el concentrado es mezclado con el agua, donde la fase dispersada consiste en el disolvente y el principio activo.

El contenido de principio activo en las composiciones varía considerablemente, dependiendo, evidentemente, del tipo de composición, y por término medio está comprendido entre 1% y 80% de sustancia activa. Estas composiciones pueden contener también más de uno de los compuestos según la invención, así como herbicidas de otro tipo, plaguicidas, pesticidas.

Como medios diluyentes sólidos también se pueden usar, si se desea, abonos tales como urea y superfosfatos, de manera que en una sola operación se consiga abonar y desherbar. Como ejemplos se pueden citar: una

30
26.5.70.



380560



5 formulación granular consistente en 5% de 4-cloro-di-sec-butyl-alfa-naftamida, 2% de sulfosuccinato de di-isooctilo, 93% de bentonita; una formulación del tipo de aceite emulsificable, consistente en 45% de 4-cloro-di-sec-butyl-alfa-naftamida, 20% de xilol, 25% de ciclohexanona, 10% de una mezcla de polioxietilenglicéridos y alcoholarilsulfonatos (Atlox 4851 + Atlox 4855, de Atlas Comp.).

10 Por lo que antecede, y por lo que se indicará en lo que sigue, la esencia y los objetos de la invención aparecerán con toda claridad.

15 La esencia de la invención consiste en haber identificado, entre gran número de estructuras moleculares relacionadas, unas pocas estructuras dotadas de características concretas y valiosas respecto a la acción herbicida, mientras que, entre los objetos de la invención, el principal es el de proporcionar agentes herbicidas adecuados para desherbar selectivamente cultivos agrícolas; un objeto concreto es el de suministrar medios adecuados para desherbar arroz, en cultivos tanto sumergidos como secos, mientras que otro objeto es proporcionar composiciones adecuadas para uso práctico.

20 A título de ejemplo, se presentará a continuación una tabla con datos de actividad de algunos de los compuestos según la invención, así como de algunos compuestos conocidos de estructura relacionada, para 25 ilustrar el asunto objeto de la presente solicitud de patente, entendiéndose que los datos dados no serán interpretados en modo alguno como limitativos de la propia invención.

30
26.5.70.

Los datos han sido obtenidos con la garantía

380560



de un tratamiento efectuado distribuyendo uniformemente sobre el terreno, por pulverización, una dosis de 4 a 6 kg/Ha de principio activo, en solución hidroacetónica, un día después de la siembra, reduciendo la dosis a menos de 2 kg/Ha en el caso de algunos productos más activos. Las clases infestantes y agrícolas han sido representadas en la tabla con las letras:

Especies infestantes

- ... A = *Amaranthus retroflexus* L.
- 10 B = *Artemisia vulgaris* L.
- C = *Chenopodium album* L.
- D = *Colvolvulus sepium* L.
- E = *Echinochloa crus-galli* R.S.
- ... F = *Setaria glauca* L.
- 15 G = *Vicia sativa* L.

Especies agrícolas

- H = *Avena sativa* (avena)
- I = *Beta vulgaris* L (remolacha azucarera)
- L = *Phaseolus vulgaris* L. (judía)
- 20 M = *Pisum sativum* L. (guisante)
- N = *Solanum lycopersicum* L. (tomate)
- O = *Triticum vulgare* L. (trigo)
- P = *Zea Mays* L. (maiz)
- Q = *Oryza sativa* L. (arroz)

25 Método de evaluación de los resultados (de los ensayos):

- O = ninguna actividad y ninguna diferencia respecto al control
- 1 = ligeras diferencias respecto al control.
- 2 = cierto grado de actividad, con daño parcial, que en general, no compromete la vitalidad de las pequeñas

30
26.5.70.

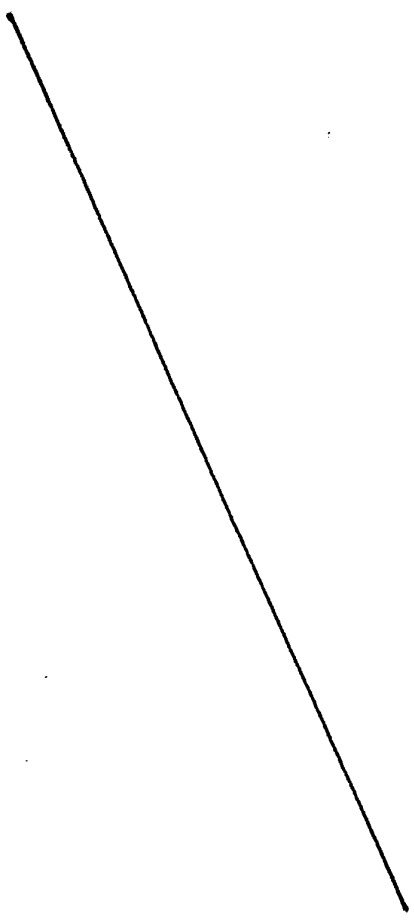


380560

plantas.

- 3 = actividad considerable, con daño que decididamente perjudica al desarrollo posterior de la mayoría de las pequeñas plantas (en grado de actividad ya útil para fines prácticos).
- 5
- 4 = actividad máxima, con falta de germinación o contención total de las pequeñas plantas, en la fase de brote.

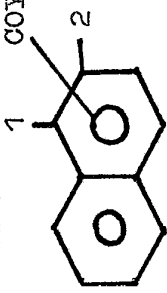
... En el caso de actividad intermedia entre dos clases de la escala, se registran ambos valores, poniendo primero el que corresponde a la actividad preeminente.

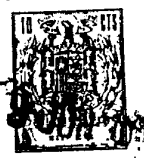


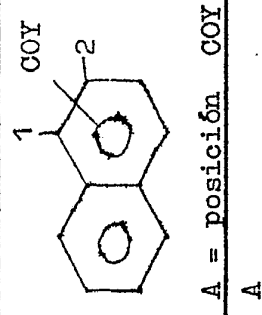
26.5.70.

380560

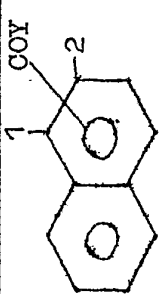


| Símbolo |  A = posición COY A Y | Infestantes pre- | | | | | | | | | | Utiles pre- | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|-------------|-----|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|-----|-----|---|---|
| | | Kg/ Ha | A | B | C | D | E | F | G | H | I | L | M | N | O | P | Q | Kg/ Ha | | | | | | | |
| PA 264 | 1 N(C ₄ H ₉ sec.) ₂ | 4 | 0/1 | 1 | 2 | 2 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 2/3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 443 | 1 OH | 2 | 0/1 | 0/1 | 1 | 1/2 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 503 | 1 NH ₂ | 1 | 0/1 | 0 | 0 | 0/1 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 539 | 1 N(CH ₃) ₂ | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 389 | 1 N(C ₂ H ₅) ₂ | 4 | 0/1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 390 | 1 N(C ₃ H ₇ n) ₂ | 4 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1/2 | 1/2 | 0/1 | 1 | 2 | 2 | 1/2 | 0/1 | 0 | 0 | 6 | 0 | 3 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| PA 380 | 1 N(C ₃ H ₇ iso) ₂ | 4 | 2 | 1 | 2/3 | 1/0 | 3/2 | 3/4 | 0/1 | 1 | 2 | 3/4 | 0/1 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 3 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| PA 343 | 1 N(C ₄ H ₉ n) ₂ | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| PA 540 | 1 N(C ₄ H ₉ iso) ₂ | 4 | 2 | 1/2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 2 | 0 | 0 | 4/3 | 2 | 2 | 1 |
| PA 573 | 1 N(C ₄ H ₉ sec.) C ₃ H ₇ n | 4 | 2 | 2 | 3 | 3/2 | 4 | 4 | 0 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 2 | 4/3 | 2 | 0 | 1 | 4/3 | 2 | 1 |
| | | 2 | 1/2 | 2 | 2 | 2 | 4/3 | 3 | 3 | 4/3 | 3 | 4 | 3 | 3/4 | 0 | 0 | 3 | 1 | 3 | 0 | 0 | 3 | 2 | 2 | 1 |

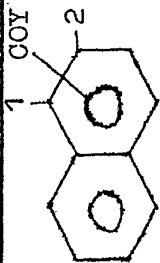


| Símbolo |  | Infestantes pre- | | | | | | | útiles pre- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|---|------------------|---|---|-----|---|-----|---|-------------|--------|-----|---|---|---|---|-----|---|---|---|---|---|---|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | KG/ Ha | A | B | C | D | E | F | G | KG/ Ha | H | I | L | M | N | O | P | Q | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PA 572 | 1 | N | | | | 4 | 4 | | | | | | | | | | | 6 | 1 | 3 | 1 | 0 | 2 | 3 | 1 | 2 | 0 | 0 | 1 | | | | | | | | |
| " | " | " | | | | 3 | 3/4 | | | | | | | | | | | | 3 | 0 | 2 | 3 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 | | | | | | | | | |
| PA 515 | 1 | N | | | 1/2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 0 | | | | | | | | 6 | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | | | | | | | | |
| " | " | " | | | " | " | " | " | 3 | 3 | 3/4 | | | | | | | | 3 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | | | | | |
| PA 567 | 1 | N | | | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 1/2 | 1 | 1 | 2 | 3 | 1/2 | 1 | 1 | 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 0 | 0 | 3 | 1 | 2 | 1 | 2 | 0 | 1 | | | | | |
| " | " | " | | | " | " | " | " | 3/2 | 3 | 3/2 | 3 | | | | | | | 6 | 2 | 1 | 3 | 0 | 0 | 3 | 1 | 2 | 1 | 2 | 0 | 1 | | | | | | |
| PA 388 | 1 | NH | | | 1 | 2 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PA 717 | 1 | N | | | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3/4 | 4 | 4 | 2 | | | | | 4 | 2 | 3 | 3 | 3/4 | 4 | 2 | | | | | | | | | | | | |
| " | " | " | | | " | " | " | " | 3 | 3 | 3/4 | 4 | 4 | 2 | | | | | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IA 541 | 1 | N | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| PA 542 | 1 | NH | | | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 4 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| PA 624 | 1 | N | | | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 4 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 6 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| " | " | " | | | " | " | " | " | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 4 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |



| Símbolo |  A = posición COY Y | Infestantes pre- | | | | | | | útiles pre- | | | | | | | | |
|---------|--|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | Kg/ Ha | A | B | C | D | E | F | G | Kg/ Ha | H | I | L | M | N | O | P |
| PA 263 | 2 N(C ₄ H ₉ sec.) ₂ | 4 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 4 | 4 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| PA 579 | 2 OH | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 709 | 2 NH ₂ | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 710 | 2 N(CH ₃) ₂ | 4 | 0/1 | 1 | 0/1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 391 | 2 N(C ₂ H ₅) ₂ | 4 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1/2 | 1/2 | 0/1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 392 | 2 N(C ₃ H ₇ n.) ₂ | 4 | 2 | 0/1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 395 | 2 N(C ₃ H ₇ iso) ₂ | 4 | 0/1 | 0/1 | 1 | 0 | 0/1 | 0 | 0/1 | 0 | 0/1 | 0 | 0 | 0/1 | 0 | 0/1 | 0 |
| PA 328 | 2 N(C ₄ H ₉ n.) ₂ | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 |
| PA 714 | 2 N(C ₄ H ₉ iso) ₂ | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 0/1 |
| PA 394 | 2 NH C ₄ H ₉ sec. | 4 | 1 | 1/2 | 0/1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 715 | 2 N $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{sec.} \end{matrix}$ | 4 | 0/1 | 0 | 0/1 | 0 | 0/1 | 0 | 0/1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PA 716 | 2 N $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9\text{n.} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{sec.} \end{matrix}$ | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Símbolo |  1 COY 2 A = posición COY A Y | Infestantes pre- | | | | | | | útiles pre- | | | | | | | | |
|---------|---|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Kg/ Ha | A | B | C | D | E | F | G | Kg/ Ha | H | I | L | M | N | O | P |
| PA 712 | 2 N(C ₅ H ₁₁ N.) ₂ | 4 | 0 | 0 | 0 | 0/1 | 0 | 0 | 0 | | | | | | | | |
| PA 711 | 2 NH C ₅ H ₁₁ sec. | 4 | 0/1 | 1/2 | 0/1 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | | | | | |
| PA 713 | 2 N(C ₅ H ₁₁ sec.) ₂ | 4 | 0 | 0/1 | 0/1 | 1 | 1/2 | 1/2 | 0 | | | | | | | | |

26.5.70.

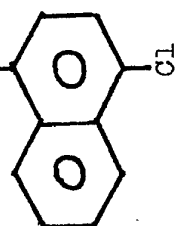
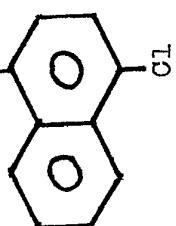
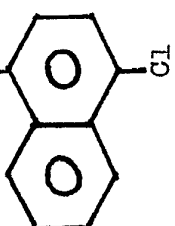
En el caso de Z = halógeno, se han obtenido los siguientes resultados.

380560



| Compuesto | Infestantes pre- | | | | | | | | | | Utiles pre- | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|-----------|---|-------------|---|---|---|---|---|---|--|--|--|
| | KG/ Ha | A | B | C | D | E | F | G | KG/ Ha | H | I | L | M | N | O | P | Q | | | |
| <chem>OC(=O)c1ccc2cc(Cl)ccc2c1</chem> | 6 | 1/2 | 3 | 2/3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | | | | | | | | |
| <chem>CC(=O)c1ccc2cc(Cl)ccc2c1</chem> | 6 | 0/1 | 2 | 2 | 1 | 2/3 | 3 | 0 | | | | | | | | | | | | |
| <chem>CC(=O)c1ccc2cc(Cl)ccc2c1</chem> | 6 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3/4 | 0 | | | | | | | | | | | | |
| <chem>CC(=O)c1ccc2cc(Cl)ccc2c1</chem> | 6 | 2 | 1/2 | 1/2 | 3 | 4/3 | 4 | 0 | | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 1/2 | 1/2 | 2 | 3/2 | 4/3 | 4 | 0 | | | | | | | | | | | | |
| | 2 | 1 | 0 | 1/2 | 2 | 3/4 | 4/3 | 0 | | | | | | | | | | | | |



| Compuesto | Infestantes pre- | | | | | | | | | | Utiles pre- | | | | | | | | | |
|---|------------------|-----|---|---|-----|---|---|---|-----------|---|-------------|---|---|-----|-----|-----|---|--|--|--|
| | Kg/ Ha | A | B | C | D | E | F | G | Kg/ Ha | H | I | L | M | N | O | P | Q | | | |
| $\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_2$  | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| $\text{CONHC}_4\text{H}_9\text{sec}$  | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| $\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9\text{sec})_2$  | 6 | 1/2 | 2 | 3 | 2/3 | 4 | 4 | 4 | 6 | 0 | 0/1 | 0 | 0 | 0/1 | 0/1 | 1/2 | 0 | | | |
| | 4 | - | - | - | - | 4 | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | |
| | 2 | - | - | - | - | 4 | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | |
| | 1 | - | - | - | - | 3 | 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | |

-2-

380560



| Compuesto | Infestantes pre- | | | | | | | | | | Utiles pre- | | | | | | | | | |
|---|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|--|--|
| | KG/ Ha | A | B | C | D | E | F | G | KG/ Ha | H | I | L | M | N | O | P | Q | | | |
| <chem>CC(C)(C(=O)c1ccc(Cl)cc1)CCCC</chem> | 6 | 1/2 | 2 | 1/2 | 3 | 4 | 4 | 0/1 | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | | | |
| <chem>CC(C)(C(=O)c1ccc(Cl)cc1)CCCC</chem> | 6 | 2/3 | 1 | 1/2 | 0/1 | 2/3 | 2/3 | 0 | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | | | |
| <chem>CC(C)(C(=O)c1ccc(Cl)cc1)CCCC</chem> | 6 | 0/1 | 0/1 | 0/1 | 1/2 | 3 | 3 | 0/1 | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | | | |
| <chem>CC(C)(C(=O)c1ccc(Br)cc1)CCCC</chem> | 6 | | | | | 4 | 4 | | | | | | | | | | | | | |



Por los datos de la tabla precedente puede verse lo selectivos que son los productos de la invención, respecto a las diversas leguminosas útiles, tales como judías y guisantes, y a las gramíneas tales como avena, trigo, maíz y arroz.

La muy pronunciada selectividad para las gramíneas halla una aplicación de gran importancia técnica y económica, particularmente respecto a desherbar arroz, de Echinochloa crus-galli y Panicum dichotomiflorum.

Es bien sabido por los expertos en la técnica que el desherbar arroz presenta dificultades concretas, tanto respecto a la gran afinidad botánica entre los infestantes y la planta útil, como respecto a las condiciones concretas ambientales del cultivo del arroz.

Para que un agente herbicida ejerza con sus mejores posibilidades su acción sobre un cultivo de arroz, ha de poseer otros requisitos además de selectividad y eficacia, tales como: persistencia de acción, falta de volatilidad, poca solubilidad en agua.

La persistencia de acción tiene importancia básica, cuando se efectúa la eliminación de hierbas tanto en cultivos secos como en cultivos sumergidos, dado que las plantas infestantes del tipo de la Echinochloa crus-galli tienen semillas que brotan (germinan) en periodos sucesivos; la falta de volatilidad es importante principalmente en la eliminación de hierbas en seco, y la poca solubilidad en agua en la eliminación de hierbas en terreno sumergido; en este último caso, las cámaras de los arrozales son inundadas inmediatamente después de sembrar, y hay una renovación continua del agua; este agua,

30
26.5.70.

380560



que fluye aguas abajo, puede llegar a otros cultivos exis-
tentes, o puede ser usada para irrigación o para otros fi-
nes. Por tanto, el herbicida debe quedar uniformemente
distribuido en el terreno, aún bajo estas condiciones par-
5 ticulares, y debe ejercer su acción durante largos perio-
dos de tiempo.

Es extremadamente difícil hallar, combinadas
en el mismo compuesto, una acción herbicida y todas estas
características. Sin embargo, ahora, el solicitante ha
10 hallado que los compuestos que caen en la invención tie-
nen las características requeridas para ser usados por los
granjeros a su plena satisfacción, en este campo de apli-
cación concreto.

La eliminación de hierbas se puede efectuar
15 antes de sembrar, así como después de sembrar. En cual-
quier caso, habrá una parada permanente del crecimiento
vegetativo, y la subsiguiente muerte de las plantas infes-
tantes, mientras que el arroz queda completamente sin ser
afectado.

20 Este es otro aspecto de la invención que será
ilustrado más por los siguientes ensayos, que no deben
ser considerados, sin embargo, como limitativos del ámbi-
to de la invención.

Ensayo 1

25 Se usó una formulación consistente en 5% de
PA 264 y 95% de bentonita en gránulos, de 1,19 a 0,42 mm.

Se preparó una serie de tiestos que contenían
terreno de arrozal. Después se sembraron semillas de Echi-
nochloa crus-galli, e inmediatamente después la tierra de
30 los tiestos fue sumergida con 10 cm de agua; 5 días des-

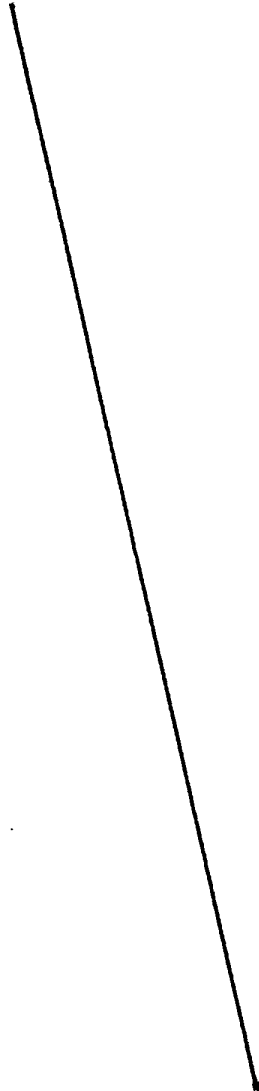
26.5.70.

380560



pués de esta inmersión se extendieron uniformemente sobre el terreno unas dosis de formulación correspondientes a 4 kg/Ha y 6 kg/Ha de principio activo, respectivamente.

5 A los 33 días del tratamiento, se efectuaron las siguientes medidas:



26.5.70.

380560

30



| Testigo | PA 264 | | | PA 264 | | | 6 kg/Ha |
|---------|---------------------------|-------------------|---------------|--------------|-------------------|---------------|---------|
| | Raíces en cm [⊕] | Parte aérea en cm | Nº de plantas | Raíces en cm | Parte aérea en cm | Nº de plantas | |
| 240 | 6,9 | 29,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 245 | 7,8 | 27,4 | 2 | 5 | 21 | 0 | 0 |
| 245 | 6,1 | 27 | 1 | 3 | 18 | 0 | 0 |
| Media: | | | | | | | |
| 242 | 6,9 | 27,9 | 1 | 2,6 | 13 | 0 | 0 |

⊕ Para determinar la longitud media de las raíces y de la parte aérea, de cada tiesto se tomaron al azar, del testigo, una muestra de 20 plantas, y todas las plantas supervivientes de los tiestos tratados.



Sin embargo, se ha hallado que, aún con dosis considerablemente superiores a las suficientes para bloquear el desarrollo de las plantas infestantes, el producto ensayado no produce daños a la planta útil.

5 En otras palabras, el granjero puede usar este producto de tratamiento sin correr ningún riesgo de que, como consecuencia de un posible mal uso de una cantidad excesiva del producto de tratamiento, las plantas útiles sufran daños.

10 Ensayo 2

Se usó una formulación consistente en 5% de N,N-di-sec-butil-4-cloro-alfa-naftamida y 95% de bentonita en gránulos de 1,19 a 0,42 mm.

Se preparó una serie de tiestos que contenían terreno de arrozal. Después se sembraron semillas de Echinochloa crus-galli, y inmediatamente después se sumergió la tierra de los tiestos con 10 cm de agua; 5 días después de esta inmersión, se extendieron uniformemente sobre el terreno una dosis de formulación correspondientes a 4 a 6 kg/Ha de principio activo.

20 A los 33 días del tratamiento, se efectuaron las siguientes medidas:

26.5.70.

26.5.70.

| Control | | N,N-di-sec-butil-4-cloro- alfa-naftamida 4 kg/Ha | | N,N-di-sec-butil-4-cloro- alfa-naftamida 6 kg/Ha | |
|---------------|---------------------------|--|---------------|--|-------------|
| Nº de plantas | Raíces en cm [⊕] | Parte aérea | Nº de plantas | Raíces en cm | Parte aérea |
| 240 | 6,9 | 29,5 | 0 | 0 | 0 |
| 245 | 7,2 | 27,4 | 2 | 3 | 18 |
| 245 | 6,1 | 27 | 1 | 1 | 15 |
| Media | | | | | |
| 242 | 6,9 | 27,9 | 1 | 2 | 11 |
| | | | | | 0 |

⊕ Para determinar la longitud media de las raíces y de la parte aérea, de cada tiesto individual se tomó del control, al azar, una muestra de 20 pequeñas plantas, y todas las plantas que habían sobrevivido en los tiestos tratados.

380560





Se obtienen resultados similares también con otros compuestos según la invención.

Ejemplo 1

Preparación de N,N-di-sec-butil-alfa-naftamida

5 En un matraz de 250 ml, provisto de refrigerante de reflujo, se introdujeron 19,1 g de cloruro de alfa-naftoilo disueltos en 30 ml de C_6H_6 anhidro, una solución de 12,3 g de di-sec-butilamina en 20 ml de C_6H_6 anhidro, y 10,3 g de trietilamina. Esta mezcla fue calen
 10 tada luego a reflujo durante aproximadamente 1 hora. Después fue enfriada hasta temperatura ambiente, y el disolvente fue eliminado a presión reducida en un evaporador rotatorio. La totalidad fue lavada luego con H_2O acidulada, y luego con H_2O , y finalmente fue sometida a extrac
 15 ción con éter etílico.

El extracto etéreo fue secado luego sobre Na_2SO_4 , filtrado, y el disolvente fue eliminado luego bajo presión reducida, en un evaporador rotatorio. Así se obtuvieron 25,7 g de cristales blanquecinos consistentes
 20 en N,N-sec-butil-alfa-naftamida.

La masa cristalina fue disuelta luego en una cantidad mínima de ligroína hirviendo, y fue enfriada hasta $0^{\circ}C$. Así se obtuvieron 24,2 g de cristales blancos, con punto de fusión comprendido entre 127 y $129^{\circ}C$.

25 El análisis mostró la composición siguiente:
 C calculado = 80,52%; C hallado = 80,31%
 H calculado = 8,89%; H hallado = 8,72%

Ejemplo 2

Preparación de N-sec-butil-N-isobutil-alfa-naftamida

30 En un matraz de 150 ml provisto de refrigeran
 26.5.70.

380560 - 9 Jun 1970



te de reflujo se introdujeron 9,6 g de cloruro de alfa-naftoilo disueltos en 20 ml de C_6H_6 anhidro, una solución de 6,5 g de sec-butil-isobutilamina disueltos en 10 g de C_6H_6 anhidro, y 5,5 g de trietilamina. Esta mezcla
5 fue calentada luego a reflujo durante 1 hora. La mezcla fue enfriada luego hasta temperatura ambiente, y el disolvente fue eliminado bajo presión reducida, en un evaporador rotatorio. El producto resultante fue lavado luego con H_2O acidulada, y luego con H_2O , y finalmente fue
10 sometido a extracción con éter etílico.

El extracto etéreo fue secado luego sobre Na_2SO_4 anhidro, filtrado, y el disolvente eliminado bajo presión reducida. El residuo aceitoso fue destilado por fraccionamiento bajo presión reducida, y la fracción que
15 pasaba a 141-142°C, a la presión de 0,05 mmHg, fue recogida, consistiendo dicha fracción en N,N-sec-butil-N-isobutil-alfa-naftamida.

El análisis mostró una composición de: C calculado = 80,52%; C hallado = 80,30%; H calculado = 8,89%;
20 H hallado = 9,22%.

Ejemplo 3

Preparación de N,N-di-sec-butil-beta-naftamida

En un matraz de 500 ml, provisto de refrigerante de reflujo, se introdujeron 28,7 g de cloruro de beta-naftoilo disueltos en 50 ml de C_6H_6 anhidro, una solución
25 de 18,5 g de di-sec-butilamina en 30 ml de C_6H_6 anhidro, y 15,5 g de trietilamina. La totalidad fue calentada a reflujo durante aproximadamente 1 hora. La mezcla fue enfriada luego hasta la temperatura ambiente; y el disolvente fue eliminado en un evaporador rotatorio, bajo presión
30
26.5.70.



reducida. La mezcla fue lavada luego con H_2O acidulada, y luego con H_2O , y finalmente fue sometida a extracción con éter.

5 El extracto etéreo fue secado luego sobre Na_2SO_4 anhidro, filtrado, y el disolvente eliminado bajo presión reducida en un evaporador rotatorio. Así se obtuvieron 39,6 g de cristales blanquecinos consistentes en N,N-di-sec-butil-beta-naftamida.

10 Esta masa cristalina fue disuelta luego en una cantidad mínima de ligroína hirviendo, y luego fue enfriada hasta $0^{\circ}C$. Así se obtuvieron 37,7 g de cristales blancos que fundían a una temperatura comprendida entre 100 y $102^{\circ}C$. El análisis mostró la siguiente composición: C calculado = 80,52%; C hallado = 80,17%; H calculado = 8,89%; H hallado = 8,77%.

Ejemplo 4

Preparación de N,N-di-sec-butil-4-cloro-alfa-naftamida

20 Se disolvieron 8,83 kg de cloruro de 4-cloro-alfa-naftoílo en 37 kg de dicloroheptano. La solución así obtenida fue enfriada luego hasta $0^{\circ}C$, y se le añadieron gradualmente, bajo agitación, 5,57 kg de di-sec-butilamina, manteniendo la solución a la temperatura indicada.

25 Luego se mezclaron con la solución durante 1 hora, aún a la misma temperatura, 17,3 kg de una solución acuosa de NaOH al 10%, dejando que se elevase la temperatura hasta la temperatura ambiente al final de esta operación. En este punto se procede a la separación de las fases, eliminando la fase acuosa. La fase orgánica fue lavada primero con H_2O y luego con HCl 1/2N, y finalmente de nuevo con H_2O .

30
26.5.70.

380560



Luego se eliminó el disolvente de la solución en dicloroetano, por evaporación bajo presión reducida, obteniendo así 23,8 kg de un residuo marrón que, tras un enfriamiento, adopta un aspecto viscoso, y consiste en
5 N,N-di-sec-butil-4-cloro-alfa-naftamida, con 91-92% de sustancia pura.

Por cristalización con etanol-H₂O se obtuvo un producto en forma de cristales blancos, que tenía un punto de fusión de 77-79°C, y que contenía: C calculado
10 = 71,79%; C hallado = 71,91%; H calculado = 7,61%, H hallado = 7,57%.

Ejemplo 5

Preparación de N-sec-butil-N-butil-4-cloro-alfa-naftamida

15 En un matraz de 150 ml, provisto de refrigerante de reflujo, se introdujeron 15 g de cloruro de 4-cloro-alfa-naftoilo disueltos en 45 ml de dicloroetano anhidro, 9 g de N,N-butil-N-sec-butilamina, y 6,75 g de trietilamina. Esta mezcla fue calentada a reflujo duran-
20 te aproximadamente 1 hora.

Después fue llevada hasta la temperatura ambiente, y el disolvente fue eliminado por evaporación a presión reducida, en un evaporador rotatorio.

25 La mezcla fue lavada luego con H₂O acidulado, y después con H₂O, y finalmente fue sometida a extracción con éter de petróleo.

El extracto etéreo fue secado luego sobre Na₂SO₄ anhidro, filtrado, y el disolvente eliminado bajo presión reducida. El residuo tiene aspecto de líquido ma-
30 rrón, que fue destilado por fraccionamiento bajo presión
26.5.70.



reducida. La fracción que pasaba fue recogida entre 174 y 175°C, a una presión de 0,01 mmHg, y consistió en N-sec-butil-N-n-butil-4-cloro-alfa-naftamida (18 g). ...

5 El análisis mostró: C calculado = 71,79%;
C hallado = 71,78%; H calculado = 7,61%; H hallado =
7,32%.

De la misma forma se prepara la N,N-di-sec-butil-4-bromo-alfa-naftamida, y otros compuestos según la invención.

10 Ejemplo 6

En un matraz de 150 ml, provisto de refrigerante de reflujo, se introdujeron 10 g de cloruro de 4-bromo-alfa-naftoílo disueltos en 30 ml de dicloroetano anhidro, 6 g de di-sec-butilamina, y 4,5 g de trietilamina.

15 Esta mezcla fue calentada luego a reflujo durante aproximadamente 1 hora, tras lo cual el disolvente fue eliminado bajo presión reducida, y el residuo fue lavado primero con H₂O, y luego con H₂O acidulado, y finalmente fue sometido a extracción con dicloroetano.

20 El extracto en dicloroetano fue secado luego sobre Na₂SO₄, filtrado, y el disolvente eliminado bajo presión reducida. El residuo aceitoso fue destilado por fraccionamiento, y la fracción que pasaba a 132°C fue recogida (a 0,1 mmHg). Esta fracción consistió en N,N-di-sec-butil-4-bromo-alfa-naftamida (11,9 g).

25 El análisis mostró: C calculado = 62,98%;
C hallado = 62,60%; H calculado = 6,68%; H hallado =
6,67%.

Ejemplo 7

30 Preparación de una formulación granular de N,N-di-sec-bu-
26.5.70.

380560



til-alfa-naftamida (PA 264)

Composición:

| | |
|---------------------------------------|-------|
| PA 264 | 5,2% |
| Bentonita granular de 1,19 a 0,42 mm | 93,8% |
| Empapador CYA purificado [⊕] | 1,0% |

Se disolvieron en CH_2Cl_2 el PA 264 y el empapador; después se impregnó la bentonina con la solución, y luego se evaporó lentamente la solución, bajo agitación.

⊕ Empapador CYA purificado = di-isooctilsulfosuccinato só
dico, de la firma Geronazzo, Italia.

Ejemplo 8

Preparación de una formulación del tipo de concentrado emulsificable, basada en N,N-di-sec-butil-alfa-naftamida (PA 264)

Composición:

| | |
|---------------------------|-------|
| PA 264 | 10,3% |
| Ciclohexanona | 49,0% |
| Xilol | 30,7% |
| Alttox 4855 ^{⊕⊕} | 4,0% |
| Alttox 4851 ^{⊕⊕} | 6,0% |

Los diversos compuestos son mezclados entre sí mecánicamente.

⊕⊕ Alttox 4855 y Alttox 4851, de Atlas (EE.UU.) = derivados de polioxietilenglicérido con alcoholarilsulfonatos.

Ejemplo 9

Preparación de una formulación del tipo de polvo humedecible, basada en N,N-di-sec-butil-alfa-naftamida (PA 264)

26.5.70.



Composición:

| | | |
|---|-----------------------|-----|
| | PA 264 | 50% |
| | Celite (celite 209) * | 44% |
| | Gerepon TA/764 ** | 2% |
| 5 | Gerepon TA/71 ** | 2% |
| | Cellpex *** | 2% |

El PA 264 se disuelve en CH_2Cl_2 , se añade luego el celite a esta solución, y, con agitación, los tensoactivos. Luego se evapora lentamente el CH_2Cl_2 , con agitación.

* Celite 209, de Johns Manville Italiana, = tierra de diatomeas no calcinada

** Gerepon TA/72, Gerepon TA/764, de Geronazzo, Italia = sales sódicas de ácidos policarboxílicos

15. *** Cellpex, de Schwäbische Sellstoff, = lignosulfito sódico

26.5.70.

3805605 SEP

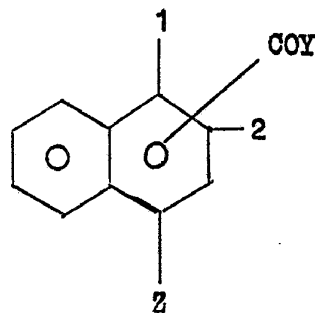


- REIVINDICACIONES -

5

1.- Un procedimiento de preparación de -
N,N-dialcoholnaftamidas, de la fórmula general:

10



(I)

15

donde la agrupación COY puede estar en posición 1 ó 2; -
cuando está en posición 2, Z = H e Y = N (sec-butil)₂;
cuando está en posición 1, Z = H, Cl o Br, e Y =

20

$\begin{matrix} R_1 \\ N \\ R_2 \end{matrix}$, donde R₁ y R₂ son iguales o diferentes; - -

cuando R₁ = R₂, representan un grupo alcoholo elegido - -
de un grupo que comprende n-propilo, isopropilo, sec-bu-
tilo, sec-amilo, mientras que cuando R₁ ≠ R₂, uno es - -
sec-butilo, y el otro es un alcoholo de cadena lineal - -

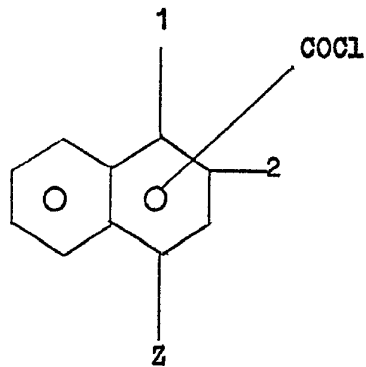
25

o ramificada, que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, caracte-
rizado porque se hace reaccionar un cloruro de alcoholo
de fórmula general:

30



5

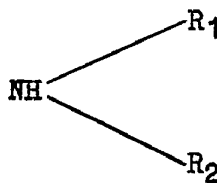


II

10

donde Z tiene el significado antes indicado, con una amina secundaria de fórmula general

15



III

20

donde R_1 y R_2 tienen los significados antes indicados, -
trabajando en un disolvente inerte, anhidro, y en presen-
cia de un aceptor de ácido.

2.- Un procedimiento de preparación de -
 N,N -dialcoholnaftamidas.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria -
que antecede, y para los fines que se han especifica- -
do.

