

RAN 6102/4

Int. Cl.²: C07C//A01N

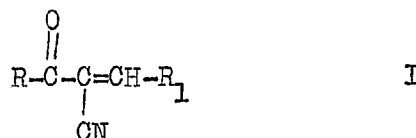
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE ACRILONITRILLO", a favor de la firma suiza F.HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A., residente en BASILEA (Suiza).

- o -
MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevos derivados de acrilonitrilo útiles como herbicidas, así como a un procedimiento para su preparación y a composiciones herbicidas que los contienen.

5. Los nuevos compuestos de este invento pueden representarse por la fórmula siguiente :



10. en la que

5. R es fenilo, meta u orto fenil-alcoxilo inferior, halofenilo, orto nitrofenilo, meta u orto fenil-alquilo inferior, naftilo, tienilo, furilo o fenil-dialquilo inferior con la condición de que los substituyentes de alquilo inferior estén en posición meta u orto con relación mútua y

R₁ es dimetilamino o pirrolidilo.

10. El término "alcoxilo inferior", como aquí se utiliza, incluye grupos de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, tales como metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo y similares. El término "halo" incluye cloro, flúor, bromo y yodo. "Alquilo inferior" incluye grupos de cadena lineal o ramificada con 1 a 15. 6 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo y similares.

20. El procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula I anterior se caracteriza por hacerse reaccionar, en un medio básico, un compuesto de la fórmula general



en la que

25. R₁ tiene el significado indicado antes, con un compuesto de la fórmula



en la que

R tiene el significado indicado antes,

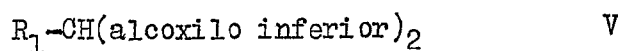
o bien

por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula general



5. en la que

R tiene el significado indicado antes,
con un compuesto de la fórmula general



en la que

10. R_1 tiene el significado indicado antes,
y por convertirse, si se desea, un compuesto así obtenido
de la fórmula I, donde R_1 es dimetilamino, en un compuesto
de la fórmula I, en donde R_1 es pirrolidilo.

15. La reacción de un compuesto de la fórmula II con
un compuesto de la fórmula III se efectúa en un medio básico
con el fin de evitar reacciones secundarias y en un dis-
solvente orgánico inerte.

20. Se ha encontrado que las bases apropiadas son las
aminas terciarias que no reaccionan con los haluros de
acilo bajo las condiciones de la reacción, por ejemplo, las
aminas terciarias de alquilo inferior, la piridina y simi-
lares, de preferencia la trietilamina.

25. Los disolventes apropiados son los disolventes
apróticos polares que son inertes bajo las condiciones de
la reacción. Ejemplos de dichos disolventes son el tetra-
hidrofurano, el cloruro de metileno, el benceno y el dioxano. El disolvente preferido es el dioxano.

La reacción se lleva a cabo, por lo general, a
temperaturas de reflujo y siempre bajo condiciones anhi -

dras. Las condiciones anhidras son necesarias para evitar reacciones de interferencia.

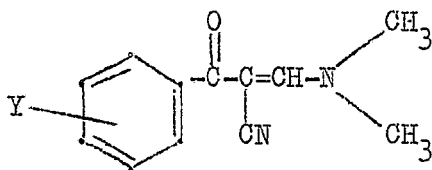
5. En ciertos casos la reacción puede producirse sin calentamiento, sin embargo, los procedimientos usuales requieren calentamiento en reflujo.

La reacción de un compuesto de la fórmula IV con un compuesto de la fórmula V tiene lugar en solución y con o sin calentamiento.

10. En caso de que se desee sustituir el sustituyente dimetilamino por el grupo pirrolidílico pueden hacerse reaccionar los productos finales con pirrolidina en un disolvente aromático, tal como benceno, xileno o tolueno.

15. Según ya se ha indicado, los nuevos compuestos de la fórmula I poseen actividad herbicida, más concretamente éstos poseen actividad herbicida post-emergente y/o pre-emergente. Sin embargo, la actividad herbicida pre-emergente es por lo general más significativa.

20. Los compuestos que poseen actividad herbicida post-emergente y pre-emergente en pruebas de microtamizado son los representados por la fórmula



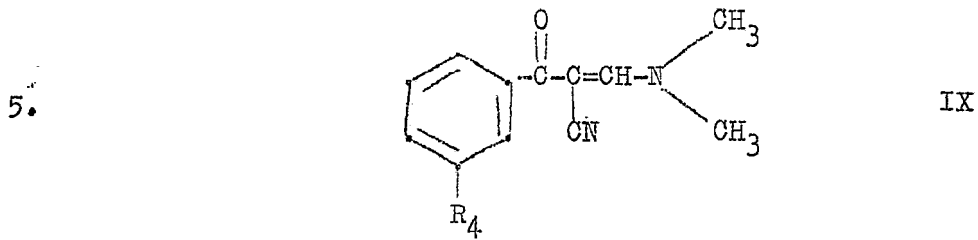
VI

25.

en la que

Y es hidrógeno, meta u orto metilo, meta alcoxi

puestos representados por la fórmula I que tiene la actividad preferida se representan por la fórmula



en la que

R_4 es hidrógeno o alcoxilo inferior.

10. Ejemplos representativos de los compuestos de este invento son :

- 2-benzoil-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(2-metoxibenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(2-clorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 15. 2-(4-clorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(2-nitrobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(2-toluoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(2-fluorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(4-bromobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 20. 2-(3-toluoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(3-metoxibenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(1-naftoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(2-furoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-benzoil-3-pirrolidinoacrilonitrilo
- 25. 2-(4-fluorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(2-tenoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(3-clorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(3-yodobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo
- 2-(2,3-dimetilbenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo

2-(3,5-dimetilbenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo

2-(3-etoxibenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo

- Los compuestos de este invento son útiles en las composiciones herbicidas para exterminar malas hierbas, así como plantas indeseadas que se mezclan inadvertidamente con las cosechas deseadas. Si bien los compuestos poseen actividad herbicida post-emergente, éstos son más útiles cuando se utilizan para el control pre-emergente. Para el control pre-emergente se precisa una cantidad menor de los compuestos activos que para el control post-emergente. Con el fin de efectuar una distribución uniforme de los compuestos activos de las composiciones herbicidas según este invento, los compuestos pueden mezclarse con coadyuvantes, modificadores, diluyentes o agentes acondicionadores para combatir las plagas y herbicidas convencionales, de modo que pueden prepararse en forma de soluciones, emulsiones, dispersiones, polvos o polvos humectables.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las formulaciones líquidas de los compuestos activos según el presente invento para la aspersion directa pueden obtenerse, por ejemplo, con agua, fracciones de petróleo, alcoholes, ésteres, glicoles o cetonas líquidos alifáticos o aromáticos y similares. Estas formulaciones líquidas pueden ser soluciones, dispersiones, emulsiones o dispersiones de polvos humectables y, en caso necesario, pueden contener agentes tensoactivos, por ejemplo, agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes emulgentes y similares, en cantidad suficiente para impartir a la formulación las características deseadas.
- 20.
- 25.

Las formulaciones acuosas pueden obtenerse, por

- ejemplo, añadiendo agua a concentrados de emulsión, pastas o polvos de aspersión humectables de los compuestos activos. Los agentes humectantes, emulgentes o dispersantes pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o mezclas de éstos. Los agentes humectantes apropiados son los compuestos orgánicos capaces de reducir la tensión superficial del agua e incluyen los jabones convencionales tales como las sales acuosolubles de ácidos carboxílicos de cadena larga; los jabones amínicos, tales como las sales amínicas de ácidos carboxílicos de cadena larga, los aceites animales, vegetales y minerales sulfonados; las sales cuaternarias de ácidos de elevado peso molecular; los jabones resinosos tales como las sales de ácido abiético, las sales de ácido sulfúrico de compuestos orgánicos de elevado peso molecular; los jabones alginicos; y las composiciones simples y poliméricas con funciones tanto hidrofóbicas como hidrofílicas.
- 5.
- 10.
- 15.

Los polvos pueden prepararse mezclando o molido el compuesto activo con un material de vehículo sólido como el talco, la tierra de diatomeas, el caolín, la bentonita, el carbonato cálcico, el ácido bórico, el fosfato cálcico, la madera, el flúor, el corcho, el polvo, el carbón y similares.

20.

Los gránulos esparcibles pueden obtenerse, por ejemplo, utilizando sulfato amónico como material de vehículo. Alternativamente, los materiales de vehículo pueden impregnarse con soluciones de los compuestos activos en disolventes líquidos. Las preparaciones pulverulentas o las pastas que pueden suspenderse en agua y utilizarse como

25.

- aspersiones pueden obtenerse con la adición de agentes humectantes y coloides protectores. Las diferentes formas de aplicación pueden adaptarse mejor a los diversos fines para los que deben utilizarse los compuestos activos, mediante la adición de sustancias que mejoren la dispersión, la adhesión, la resistencia a la lluvia, y polvo penetrante como ácidos grasos, resinas, agentes humectantes, agentes emulgentes, cola y similares. De modo análogo, pueden ampliarse el espectro biológico mediante la adición de sustancias que tengan propiedades bactericidas, fungicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas y, asimismo, mediante la combinación con fertilizantes.
- 5.
- 10.

- La cantidad de ingrediente activo en las composiciones herbicidas de este invento varía según la proporción de la aplicación, el tipo de aplicación y la actividad requerida. Por lo general, las composiciones contienen menos del 50% de compuesto activo.
- 15.

- Para obtener mayor actividad herbicida de pre-emergencia se requieren proporciones de aplicación de 0,226 a 6,8 kg o más por 0,4 ha., basadas en el peso del compuesto activo. La mayor actividad herbicida de post-emergencia se obtiene con proporciones de aplicación de unos 2,265 a 6,8 kg o más por 0,4 ha. Se apreciará, evidentemente, que todos los compuestos representados por las fórmulas I y VI a IX no son activos contra todas las cosechas y plantas. Sin embargo, cada uno de los compuestos activos comprendidos dentro del ámbito del presente invento es activo contra una cosecha o cosechas específicas y una hierba o hierbas específicas. Según se apreciará más ade-
- 20.
- 25.

- lante, una ventaja de este invento estriba en que proporciona una serie de composiciones que cuando se aplican a diversas siembras de cosechas y/o malas hierbas proporcionan actividad herbicida de pre-emergencia y post-emergencia de un amplio espectro de plantas.

La actividad herbicida de los compuestos activos del presente invento se ejemplifica en las pruebas de microtamizado para los efectos de post-emergencia y pre-emergencia.

10. En un solo tiesto (1,36 x 1,36 m) se cultivan cuatro hierbas, *digitaria sanguinalis*, *sorghum halepense*, *brassica caber* y *amaranthus retroflexus* representativas de las especies de hoja ancha y hoja estrecha, sensibles y de tolerancia moderada a los herbicidas comerciales. Se siembran las especies de hierbas en grupos separados (unas 40-50 semillas de cada especie) ocupando cada uno aproximadamente 1/4 del tiesto. Se aprisionan firmemente las semillas en la tierra y se cubren con unos 3 mm de arena.

- Los compuestos se formulan para formar polvos humectables, adicionándose a la formulación de polvo humectable 0,5 % en peso de un agente humectante, por ejemplo, Tween 20 (monoestearato de polioxietilen-sorbitan), Atlas Chemical Company. La formulación se aplica a los tiestos sembrados, para las pruebas de pre-emergencia y a los tiestos conteniendo malas hierbas en diferentes fases de crecimiento, para las pruebas de post-emergencia, con una proporción suficiente para proporcionar 6,8 Kg/0,4 ha de los compuestos bajo ensayo.

Los tiestos tratados se disponen en un inverná-

culo y se observan regularmente durante un período de dos semanas, al cabo de cuyo tiempo se concluye la prueba y se evalúan los resultados.

- Los resultados de las pruebas se exponen en las Tablas I y II, en donde la evaluación del efecto herbicida se indica de forma numérica. El código de valores se establece del modo siguiente: 0 - sin efecto apreciable; 1, 2, 3 - daño ligero, recuperándose normalmente la planta con reducción escasa o nula del desarrollo máximo; 4, 5, 6 - daño moderado, recuperándose normalmente las plantas pero con el desarrollo máximo reducido; 7, 8, 9 - daño severo, normalmente las plantas no se recuperan; 10 - todas las plantas exterminadas.

TABLA I

15. ACTIVIDAD HERBICIDA DE PRE-EMERGENCIA DE COMPUESTOS APLICADOS

A 6,8 kg/0,4 ha

Compuesto	Crabgrass (digitaria sanguinalis)	Johnson Grass (sorghum halepense)	Mostaza (brassica kaber)	Biengranada (amaranthus retroflexus)
2-(2-tencoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	10	6	10	10
2-(3-yodobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	9	2	10	10
25. 2-(2,3-dimetilbenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	8	2	9	4
2-(3,5-dimetilbenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	9	3	9	5

TABLA I (Cont).

Compuesto	Crabgrasse (digita- ria san - guinalis)	Johnson Grass (sor - ghum ha lepense)	Mostaza (brassi ca ka - ber)	Biengranada (amaranthus retroflexus)
5. 2-(3-etoxibenzoil)- -3-dimetilaminoacri- loni trilo	10	8	10	10
2-(3-clorobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- loni trilo	9	3	9	9
10. 2-(2-metoxibenzoil)- 3-dimetilaminoacri - loni trilo	7	3	9	10
2-(2-clorobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- loni trilo	8	8	10	10
15. 2-(4-clorobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- loni trilo	4	6	2	9
2-(2-nitrobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- loni trilo	5	6	8	10
2-(2-toluoil)-3-dime- tilaminoacriloni trilo	10	9	10	10
20. 2-(2-fluorobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- loni trilo	10	5	10	10
2-(4-bromobenzoil)- 3-dimetilaminoacri- loni trilo	7	4	4	9
2-(3-toluoil)-3-dime- tilaminoacriloni trilo	10	8	10	10
25. 2-(3-metoxibenzoil)-3- dimetilaminoacriloni- trilo	10	10	10	10
2-(1-naftoil)-3-dime - tilaminoacriloni trilo	10	5	10	10
2-(2-furoil)-3-dimetil aminoacriloni trilo	5	0	5	4

TABLA I (Cont).

Compuesto	Crabgrass (<u>digita-</u> <u>ria san-</u> <u>guinalis</u>)	Johnson Grass (<u>sor-</u> <u>ghum ha</u> <u>lepense</u>)	Mostaza (<u>brassi</u> <u>ca ka-</u> <u>ber</u>)	Biengranada (<u>amaranthus</u> <u>retroflexus</u>)
2-benzoil-3-pirroli- dinoacrilonitrilo	0	0	5	4
2-(4-fluorobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- lonitrilo	0	0	9	5

TABLA II

ACTIVIDAD HERBICIDA DE POST-EMERGENCIA DE COMPUESTOS APLI-
CADOS A 6,8 Kg/0,4 ha.

Compuesto	Crabgrass (<u>digita-</u> <u>ria san-</u> <u>guinalis</u>)	Johnson Grass (<u>sor -</u> <u>ghum ha</u> <u>lepense</u>)	Mostaza (<u>brassi-</u> <u>ca ka-</u> <u>ber</u>)	Biengranada (<u>amaranthus</u> <u>retroflexus</u>)
2-(2-tanoil)-3-dime tilaminoacrilonitri lo	0	0	10	5
2-(3-yodobenzoil)-3- -dimetilaminoacri- lonitrilo	0	0	8	7
2-(2,3-dimetilbenzo- il)-3-dimetilamino- acrilonitrilo	0	0	0	0
2-(3,5-dimetilbenzo- il)-3-dimetilamino- acrilonitrilo	0	0	0	0
2-(3-etoxibenzoil)- -3-dimetilaminoacri lonitrilo	5	6	9	9
2-(3-clcrobenzoil)- -3-dimetilaminoacri lonitrilo	10	0	10	10
2-(2-metoxibenzoil)- -3-dimetilaminoacri- lonitrilo	0	0	5	5

TABLA II (Cont.)

Compuesto	Cabgrass (<i>digitaria sanguinalis</i>)	Johnson Grass (<i>sorghum halepense</i>)	Mostaza (<i>brassica kaber</i>)	Biengranada (<i>amaranthus retroflexus</i>)
5. 2-(2-clorobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- lonitrilo	5	3	5	3
2-(4-clorobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- lonitrilo	9	3	3	3
10. 2-(2-nitrobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- lonitrilo	3	1	5	3
2-(2-toluoil)-3-dime- tilaminoacrilonitri- lo	0	5	9	9
15. 2-(2-fluorobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- lonitrilo	0	0	6	9
2-(4-bromobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- lonitrilo	0	0	2	8
2-(3-toluoil)-3-dime- tilaminoacrilonitri- lo	4	4	9	9
20. 2-(3-metoxibenzoil)- -3-dimetilaminoacri- lonitrilo	8	6	10	10
2-(1-naftoil)-3-dime- tilaminoacrilonitrilo	0	0	10	9
2-(2-furoil)-3-dime- tilaminoacrilonitrilo	4	0	9	5
25. 2-benzoil-3-pirroli- dinoacrilonitrilo	7	3	8	2
2-(4-fluorobenzoil)- -3-dimetilaminoacri- lonitrilo	10	2	10	9

Los compuestos poseen, por lo general, un efecto clorótico indicativo de que interfieren con el desarrollo de

la clorofila de las plantas.

- Se efectuaron pruebas de actividad herbicida de pre-emergencia y post-emergencia de los compuestos de este invento con concentraciones inferiores a 6,8 kg/0,4 ha, utilizando una variedad de plantas de cultivo, malas hierbas anuales y malas hierbas perennes.
- 5.

- Para las pruebas de pre-emergencia las especies de plantas de cultivo y de malas hierbas se sembraron en recipientes disponibles individuales. Las siembras se cubrieron con arena.
- 10.

- Para las pruebas de post-emergencia las especies de plantas de cultivo y las malas hierbas se sembraron en recipientes disponibles individuales según las normas requeridas para la época de crecimiento, se regaron en la forma requerida y se mantuvieron en el invernáculo. Una vez que las plantas de cultivo y las malas hierbas alcanzaron la primera fase del desarrollo de hoja se trataron con el compuesto de prueba.
- 15.

- Los compuestos de este invento se formularon en un disolvente orgánico apropiado y se diluyeron con agua conteniendo agentes humectantes y emulgentes, por ejemplo, Tween 20. Las diluciones fueron de forma que cuando se rociaron sobre las siembras o plantas, la proporción fué de 1,8, 0,9, 0,45 y 0,226 kg/0,4 ha.
- 20.

- Los resultados se observaron durante períodos de tiempo variables, normalmente de 2 a 4 semanas y se evaluaron los resultados. Los resultados de estas pruebas se exponen en las Tablas III y IV utilizando la misma escala de proporción de daño herbicida que la de las Tablas I y II.
- 25.

TABLA III (continuación)

ACTIVIDAD HERBICIDA DE PRE-EMERGENCIA

Compuesto	1,8	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226
2-(2-toluoil)-3-dimeti- laminoacrilonitrilo	5	1	1	0	3	1	0	0	1	0	0	0	7	1	0	0
2-(2-fluorobenzoil)-3- dimetilaminoacrilonitri- lo	3	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0
2-(4-bromobenzoil)-3- dimetilaminoacriloni- trilo	4	2	1	1	5	3	1	1	5	3	1	1	5	3	1	1
2-(3-toluoil)-3-dimeti- laminoacrilonitrilo	4	2	1	1	4	2	1	1	4	2	1	1	4	2	1	1
Dias	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Cacahuete (arachis hypogaea)	4	2	0	0	4	2	1	0	1	0	0	0	3	0	0	0
"Wild Morning Glory" (mezcla de ipomoea pur- purea e ipomoea hederacea)	6	4	2	1	5	3	3	1	3	1	0	0	7	2	0	0
Bromo (bromus tectorum)	3	1	1	0	3	2	0	0	1	0	0	0	4	1	0	0
"Crabgrass" (digitaria sanguinalis)	9	5	0	0	9	3	3	0	7	2	1	0	8	6	1	1
"Barnyard Grass" (echinochloa crusgalli)	4	2	2	1	4	2	1	1	4	2	1	1	3	1	1	1
Algodón (gossypium hirsutum)	7	5	3	3	7	3	1	1	1	1	1	1	3	1	1	0
Cola de zorra amarilla (setaria glauca)	6	4	2	0	4	2	0	0	4	2	0	0	5	2	0	0
Mostaza (brassica kaber)	9	7	5	4	8	6	4	2	4	1	0	0	8	5	3	1
Biengranada (amaranthus retroflexus)	9	9	7	2	9	7	7	4	5	2	2	2	8	7	3	2
Johson Grass (sorghum halepense)	3	3	1	0	3	1	0	0	1	1	0	0	3	1	0	0
Glicina (glicina max)	4	4	3	2	1	1	1	0	0	0	0	0	4	1	0	0
"Velvetleaf" (abutilon theophrasti)	6	4	3	1	5	3	1	1	5	3	1	1	9	2	1	1
Estramonio (darura stramonium)	5	2	1	1	5	3	1	1	3	1	1	1	5	2	1	1
Avena loca (avena fatua)	4	2	2	1	3	1	1	1	2	2	1	0	4	2	0	0
Juncia amarilla (cyperus esculentus)	5	1	1	0	3	1	0	0	1	0	0	0	7	1	0	0
Proporción kg/0,4 ha	1,8	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226

TABLA III (continuación)

ACTIVIDAD HERBICIDA DE PRE-EMERGENCIA

Compuesto	1,8 kg/0,4 ha	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226
2-(3-metoxibenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	5	3	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2-(1-naftoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	9	7	1	1	5	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1
2-(2-furoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	7	3	1	1	3	0	0	0	2	0	0	0	2	0	0	0
2-(3-etoxibenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	10	9	5	5	8	1	1	1	3	0	0	0	10	10	9	8
Dias	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Cacahuete (arachis hypogaea)	5	3	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
"Wild Morning Glory" (mezcla de ipomoea purpurea e ipomoea hederacea)	9	7	1	1	5	1	0	0	1	1	1	1	4	2	2	1
Bromo (bromus tectorum)	7	3	1	1	4	1	0	0	2	0	0	0	9	8	3	1
"Crabgrass" (digitaria sanguinalis)	10	9	5	5	9	1	0	0	2	0	0	0	10	10	9	8
"Barnyard Grass" (echinochloa crusgalli)	10	4	2	1	3	1	1	1	3	1	1	1	8	5	3	2
Algodón (gossypium hirsutum)	9	3	1	1	3	1	1	1	3	1	1	1	5	3	2	0
Cola de zorra amarilla (setaria glauca)	8	5	1	1	3	0	0	0	0	0	0	0	9	6	3	1
Mostaza (brassica kaber)	9	8	5	5	8	1	1	1	3	1	0	0	9	5	4	2
Biengranada (amaranthus retroflexus)	10	10	7	7	10	5	5	3	3	1	0	0	10	10	9	5
Johson Grass (songhum halepense)	4	3	1	0	3	1	0	0	1	0	0	0	6	4	3	2
Glicina (glicina max)	8	6	3	3	3	0	1	0	1	0	0	0	6	3	3	2
"Velvetleaf" (abutilon theophrasti)	10	5	1	1	3	1	0	0	2	0	0	0	9	8	3	2
Estramonio (darura stramonium)	8	5	3	1	5	1	1	0	1	0	0	0	9	8	8	2
Avena loca (avena fatua)	9	5	2	2	3	1	0	0	1	0	0	0	8	7	4	3
Juncia amarilla (cyperus esculentus)	9	4	1	1	1	0	0	0	2	1	0	0	8	6	0	0
Proporción kg/0,4 ha	1,8	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226	1,8	0,9	0,45	0,226

TABLA IV
ACTIVIDAD HERBICIDA DE POST-EMERGENCIA

<u>compuesto</u>	Proporción kg/0,4 ha	Juncia amarilla (cyperus esculentus)	Avena loca (avena fatua)	Estramonio (darura stramonium)	Biengranada (amaranthus retroflexus)	Johson Grass (sorghum halepense)	Correhuela mayor	Mostaza (brassica kaber)	Cola de zorra amarilla (setaria glauca)	"Barnyard Grass" (echinochloa crusgalli)	"Crabgrass" (digitaria sanguinalis)	Algodón (gossypium hirsutum)	"Wild Morning Glory" (mezcla de ipomoea pur purea e ipomoea hederacea)	Días
2-benzoil-3-dimetilaminoacrilonitrilo	1,8	2	5	7	10	1	2	9	2	3	1	5	5	14
2-(2-metoxibenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	1,8	0	1	2	1	0	2	4	1	0	0	2	3	14
2-(2-clorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	1,8	1	2	2	4	2	2	2	1	2	0	1	1	14
2-(2-nitrobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	1,8	1	2	1	6	0	2	2	1	2	2	2	2	14
2-(2-toluoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	1,8	2	3	3	5	2	0	4	2	2	0	4	3	14
2-(2-fluorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	1,8	1	3	4	7	0	3	6	0	2	0	3	4	14
2-(4-bromobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo	1,8	0	3	2	0	1	0	1	4	3	1	2	1	14

EJEMPLO 1

2-(3-clorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo

5. Se somete a reflujo, durante 6 horas, una mezcla de 21,9 g de cloruro de 3-clorobenzoilo, 9,6 g de 3-dimetilaminoacrilonitrilo, 15,2 g de trietilamina, en 100 cc de dioxano anhidro. La mezcla reaccional, después de reposar durante una noche a la temperatura ambiente, se evapora hasta sequedad y se recoge en 200 cc de cloruro de metileno. Se lava la solución resultante con 200 cc de agua, 200 cc de NaOH acuoso 3N, 200 cc de HCl acuoso 3N y 200 cc de agua. La solución resultante se seca sobre sulfato sódico anhidro y luego se evapora. Se diluye el aceite resultante con 20 cc de éter y se cristaliza en una mezcla de hielo seco/acetona. El producto recristalizado en metanol/éter da prismas de color amarillo pálido, punto de fusión 81-82°C.
- 10.
- 15.

El 3-dimetilaminoacrilonitrilo, utilizado como material de partida, puede prepararse como sigue:

20. Se introducen en una autoclave de 1200 cc, 173 g del dietilacetal de dimetilformamida y 400 cc de acetonitrilo. Se elimina el aire de la autoclave mediante barrido de nitrógeno y, después de purgarla, se carga a 3,4 atmósferas con nitrógeno. Se efectúa la reacción durante 36 horas a 150°C. Una vez completada la reacción se separa el acetonitrilo en exceso mediante destilación de vacío utilizando un evaporador giratorio con un vacío de 135 mm de Hg y una temperatura máxima de baño de agua de 60°C. Se fracciona el residuo restante utilizando una columna Vigreux de 60 cm. Después de descartar una reducida fracción inicial se recoge el material hirviente a 115°C y 3 mm de Hg. Este material
- 25.

es el 3-dimetilaminoacrilonitrilo.

EJEMPLO 2

2-benzoil-3-dimetilaminoacrilonitrilo.

5. Se introduce en un matraz de reacción de 2 litros una mezcla de 96,1 g de 3-dimetilaminoacrilonitrilo, 500 cc de dioxano anhidro, 211 g de cloruro de benzoilo y 202,4 g de trietilamina. La mezcla se agita y se somete a reflujo bajo nitrógeno durante 24 horas y luego se evapora hasta formar un sólido. Se disuelve el sólido en 1 litro de cloruro de metileno, se lava con 500 cc de agua, dos veces con 500 cc de NaOH acuoso 2N y luego con agua. La fase orgánica resultante se seca sobre 200 g de sulfato sódico anhidro, se filtra y se evapora hasta obtener un residuo cristalino que se trata con 200 cc de metanol y se recoge en un embudo de vidrio sinterizado. Se lava el residuo resultante con 100 cc de metanol, 100 cc de una mezcla 1:1 de metanol y éter y luego con 100 cc de éter para obtener prismas de color amarillo claro, punto de fusión 111,5-112,5°C. Se evapora el filtrado hasta sequedad y se trata el residuo con 100 cc de metanol, se enfría y se recogen los sólidos. Después de lavar con varias porciones de metanol y éter se obtienen prismas de color verde pálido de punto de fusión 111,5-112,5°C. Se combinan las dos recolecciones de producto y después de recristalización en 500 cc de metanol se obtienen prismas casi incoloros de punto de fusión 111,5-112,5°C.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 3

De modo análogo al descrito en el Ejemplo 2 pueden prepararse los compuestos siguientes :

2-(2-toluoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:

- punto de fusión 108,5-109°C, a partir de CH₃OH/éter,
2-(3-toluoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
- punto de fusión 97-98°C, a partir de CH₃OH/éter,
2-(2-metoxibenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
5. punto de fusión 120-123°C, a partir de CH₃OH/éter,
2-(3-metoxibenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
- punto de fusión 78,5-79°C, a partir de CH₃OH,
2-(2-fluorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
- punto de fusión 87,5-89,5°C, a partir de CH₃OH/éter,
10. 2-(4-fluorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
- punto de fusión 151,5-152,5°C, a partir de CH₃OH,
2-(4-clorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
- punto de fusión 119-121°C, a partir de CHCl₃/CH₃OH,
2-(2-clorobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
15. punto de fusión 129-131°C, a partir de CHCl₃/CH₃OH,
2-(4-bromobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
- punto de fusión 140-141,5°C, a partir de CH₃OH/éter,
2-(2-nitrobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
- punto de fusión 154-154,5°C, a partir de CHCl₃/CH₃OH,
20. 2-(1-naftoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
- punto de fusión 131,5-133°C, a partir de CH₃OH/éter.

EJEMPLO 4

2-(2-furoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo.

25. En un matraz equipado con un condensador y tubo de secado se agita en reflujo, durante 24 horas, una mezcla de 19,2 g de 3-dimetilaminoacrilonitrilo, 200 cc de dioxano anhidro, 39,15 g de cloruro de 2-furoilo y 40,4 g de trietilamina. Se evapora la mezcla reaccional, se trata el residuo resultante con agua helada y se recoge en un embudo

de vidrio sinterizado. El sólido resultante se lava con agua, metanol acuoso al 50% y luego con éter lo que da agujas de color verdoso. La recristalización en una mezcla de cloruro de metileno y metanol y posterior recristalización en metanol da agujas de color verde amarillento de punto de fusión 148-149°C.

EJEMPLO 5

De modo análogo al descrito en el Ejemplo 4 pueden prepararse los compuestos siguientes :

10. 2-(2-tencil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
punto de fusión 148-151°C,
2-(3-yodobenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
punto de fusión 110-111°C,
2-(3-etoxibenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
15. punto de fusión 74-75°C,
2-(2,3-dimetilbenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
punto de fusión 171-173°C,
2-(3,5-dimetilbenzoil)-3-dimetilaminoacrilonitrilo:
punto de fusión 117-119°C.

20.

EJEMPLO 6

2-benzoil-3-pirrolidinoacrilonitrilo

- En un matraz de reacción de 500 cc se somete a reflujo, durante 2 horas, una mezcla de 50 milimoles de 2-benzoil-3-dimetilaminoacrilonitrilo, 20 cc de pirrolidina y 200 cc de tolueno. Se evapora la mezcla reaccional casi hasta sequedad, se adiciona éter y se recoge el material cristalino. El producto resultante después de recristalizado en metanol da cúmulos amarillos fundentes a 88-88,5°C.

EJEMPLO 7

2-benzoil-3-dimetilaminoacrilonitrilo

5. Se calienta bajo reflujo, durante 24 horas, una solución de 18,5 g de benzoilacetoneitrilo en 70 cc de dietilacetato de N,N-dimetilformamida. La solución resultante se concentra hasta sequedad bajo presión reducida. El sólido de color pardo resultante se cristaliza en 50 cc de metanol y la recristalización en 70 cc de metanol da prismas de color amarillo pálido de punto de fusión 109-111°C.

REIVINDICACIONES

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente USA serial nº 265.117, del 22 de junio de 1972.

15. 1.- Procedimiento para la preparación de derivados de acrilonitrilo de la fórmula general



en la que

20. R es fenilo, meta u orto fenil-alcoxilo inferior, halofenilo, orto nitrofenilo, meta u orto fenil-alquilo inferior, naftilo, tienilo, furilo o fenil-dialquilo inferior con la condición de que los substituyentes de alquilo inferior estén en posición meta u orto con relación mútua y

25. R₁ es dimetilamino o pirrolidilo, aptos como componente activo en formulaciones de herbicidas, caracterizado por hacerse reaccionar, en un medio básico, un compuesto de la fórmula general



en la que

5. R_1 tiene el significado indicado antes,
con un compuesto de la fórmula



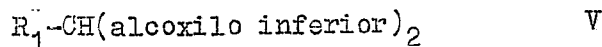
en la que

10. R tiene el significado indicado antes,
o bien
por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula general



en la que

15. R tiene el significado indicado antes,
con un compuesto de la fórmula general



en la que

20. R_1 tiene el significado indicado antes,
y convertirse, si se desea, un compuesto así obtenido de la
fórmula I, donde R_1 es dimetilamino, en un compuesto de la
fórmula I, en donde R_1 es pirrolidilo.

25. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reinvención
dicación 1, caracterizado porque se utiliza un material de
partida de la fórmula III ó IV donde R es fenilo.

3.- Procedimiento, de conformidad con la reinvención
dicación 1, caracterizado porque se utiliza un material de
partida de la fórmula III ó IV donde R es 3-metoxifenilo.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reinvención

dicación 1, caracterizado porque se utiliza un material de partida de la fórmula III ó IV donde R es 3-etoxifenilo.

5. 5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un material de partida de la fórmula III ó IV donde R es 2-metoxifenilo, 2-, 3- ó 4-clorofenilo, 2-nitrofenilo, 2- ó 4-fluorofenilo, 4-bromofenilo, 3-yodofenilo, 2- ó 3-metilfenilo, 2,3- ó 3,5-dimetilfenilo, 1-naftilo, 2-furilo ó 2-tienilo.

10. 6.- Procedimiento para la preparación de derivados de acrilonitrilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 27 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 Junio 1973

15.

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO