

4

53 NOV.



P.- 55.353

n/nº 1557/E

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.²: C07C/A01N

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de ROUSSEL-UCLAF

sociedad anónima francesa

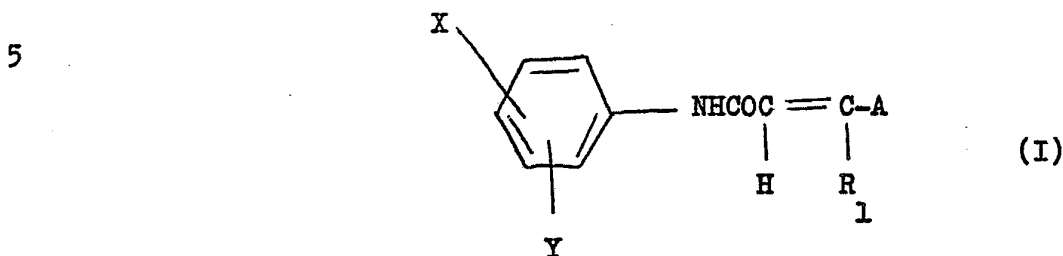
establecida en 35, Boulevard des Invalides, Paris-7^e, Francia.

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS CROTONANILIDAS
SUSTITUIDAS" (Clase Internacional C07c)

23.10.73
C.M.H.



La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de nuevas crotonanilidas sustituidas de fórmula I:



10 en la cual A representa un grupo ZR, representando Z un átomo de oxígeno o de azufre y representando R un radical alcoholo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono; X e Y representan hidrógeno, un halógeno, un radical alcoholo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, sustituido eventualmente por uno

15 o varios átomos de halógeno, o bien X e Y representan un grupo alcoholoxi, en el cual el radical alcoholo contiene de 1 a 3 átomos de carbono, un grupo alcoholitio o alcoholisulfinito en el que el radical alcoholo contiene de 1 a 6 átomos de

20 carbono, un radical acilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo nitro o un radical trifluorometilo; R₁ representa un radical alcoholo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, encontrándose estos compuestos de fórmula I en la forma de isómero E ó de isómero Z ó en la forma de una mezcla de estos isómeros.

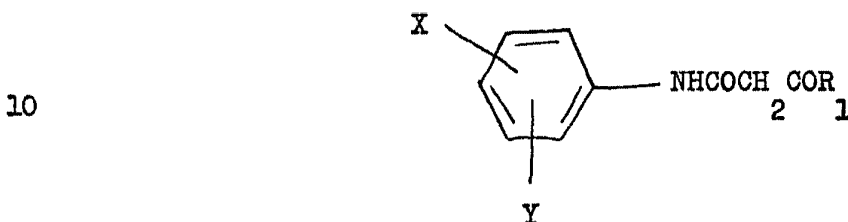
25 Entre los radicales alcoholo, se citarán en particu



lar los radicales metilo, etilo, propilo y butilo.

Entre los productos de fórmula I, se pueden citar, en particular, los descritos en los ejemplos.

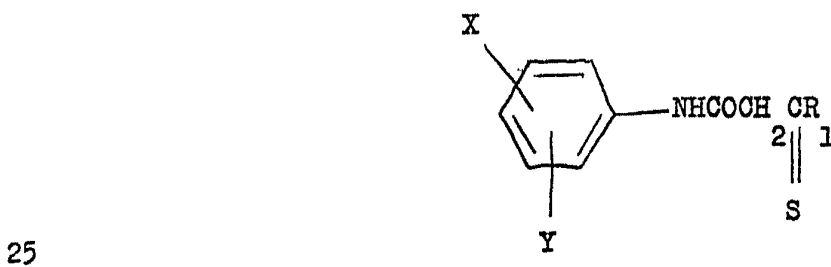
5 El procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula I, objeto de la invención, se caracteriza por el hecho de que se hace reaccionar sobre una anilida sustituida de fórmula:



15 en la cual X, Y y R₁ tienen el significado anteriormente indicado,

o bien un agente de O-alcohilación para obtener un producto de fórmula I en la cual A = OR, teniendo R el significado anteriormente indicado, o bien sulfuro de hidrógeno en presencia de ácido clorhídrico gaseoso, y después se trata el producto de fórmula:

20

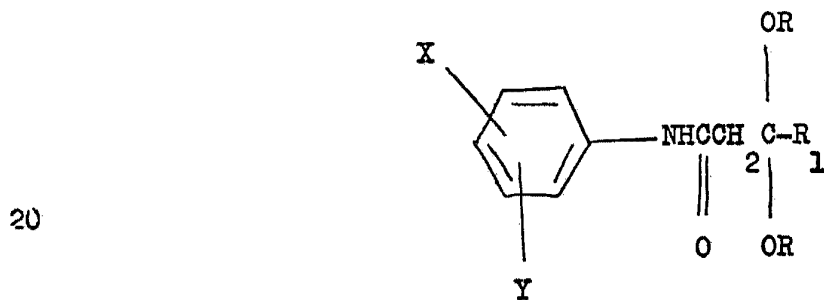




obtenido, con un agente de S-alcoholilación para obtener un producto de fórmula I en la cual $A = SR$, teniendo R el significado anteriormente indicado.

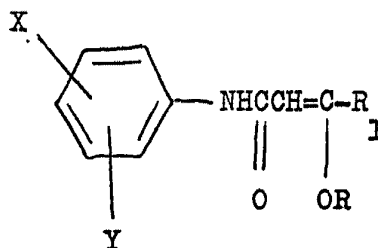
5 Los agentes de O-alcoholilación que se pueden hacer reaccionar sobre la anilida sustituida se pueden seleccionar entre los ortoformatos de alcoholilo, los halogenuros de alcoholilo y los diazoalcanos. Como agente de O-alcoholilación, se prefiere o bien un halogenuro de alcoholilo de fórmula Hal-R en la cual Hal representa un átomo de halógeno, o bien un
10 ortoformiato de alcoholilo de fórmula $H-C(OR)_3$.

Con los ortoformiatos de alcoholilo, la reacción tiene lugar de modo preferente en presencia de un agente ácido tal como el ácido sulfúrico; estos reactivos conducen a los derivados de fórmula I en dos etapas, una primera etapa de
15 acetalización que conduce a los derivados de fórmula:



que se transforman espontáneamente o que se transforman por calentamiento en derivados de fórmula:

25



5

En general, la utilización de un ortoformiato de alcoholo como agente de O-alcoholación conduce a los isómeros E de los productos de fórmula I mientras que la utilización de un diazoalcano conduce a los isómeros Z correspondientes.

10

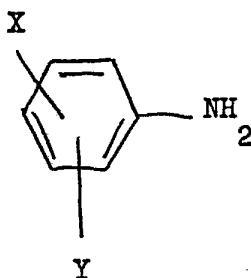
Los agentes de S-alcoholación que se pueden hacer reaccionar con la anilida sustituida se pueden seleccionar entre los halogenuros de alcoholo y los diazoalcanos. El agente de S-alcoholación preferido es un halogenuro de alcoholo de fórmula Hal-R en la cual Hal representa un átomo de halógeno y R representa un radical alcoholo.

15

En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, los productos de fórmula I, para los cuales $\text{R} = \text{CH}_1$ y $\text{A} = \text{ZR}_3$, se preparan por un procedimiento caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar el cloruro de β -clorocrotonilo sobre una anilina sustituida de fórmula:

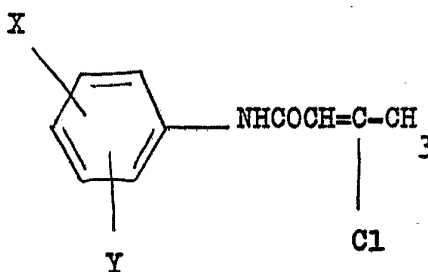
20

23.10.73
C.M.H.



5

en la cual X e Y tienen el significado dado arriba, para obtener un producto de fórmula:



10

15

que se trata, bien sea con un alcoholato alcalino, bien sea con un ticalcoholato alcalino para obtener el producto deseado.

20

Los compuestos I están dotados de notables propiedades herbicidas que los hacen utilizables en agricultura para luchar contra las malezas. Las propiedades herbicidas de antes ó de después del brote se pueden poner en evidencia por medio de ensayos sobre plantas representativas de grandes familias botánicas tales como el agrostis, la avena, el trigo, el maíz, la cebada, el césped inglés, la cola de zorra, la remolacha, el quenopodio, el crisantemo, el galio,

25



la mostaza, el rúmex, y el trébol.

Detalles sobre estos ensayos se dan más adelante.

5 Los compuestos de fórmula I se pueden emplear para la preparación de composiciones herbicidas, que contienen co mo materia activa al menos uno de los compuestos de fórmula I adicionado eventualmente de uno o varios otros agentes peg ticidas y de uno o varios productos que influyen sobre el crecimiento de las plantas.

10 Estas composiciones se pueden presentar en forma de polvos, granulados, suspensiones, emulsiones, soluciones que contienen particularmente, además de los principios activos, agentes tensoactivos catiónicos, aniónicos o no iónicos, pol vos inertes tales como el talco, las arcillas, los silicatos, la tierra de diatomeas, etc., un vehículo tal como agua, al-
15 cohol, hidrocarburos u otros disolventes orgánicos, un acei- te mineral, animal o vegetal, etc.

Por ejemplo, para las aplicaciones herbicidas, se utilizará un polvo humectable que contiene, en peso, 25% de 3-metoxi-crotonanilida ó de N-(m-tolil)-3-metoxi-crotonami-
20 da, 15% de Ekapersol "S" (producto de condensación del naf- talensulfonato de sodio), 0,5% de Brécolane NVA (alcoholnaf- talensulfonato de sodio), 34,5% de Zéosil 39 (sílice hidra- tada sintética obtenida por precipitación) y 25% de Vercoryl "S" (caolín coloidal).

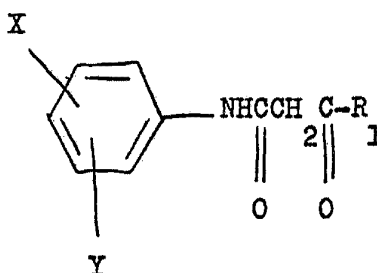
25 Las composiciones herbicidas de acuerdo con la in-



vención contienen en general de 10 a 80% en peso y, con preferencia, de 10 a 50% en peso de materia activa.

Las anilidas sustituidas de fórmula:

5



10

utilizadas como materia de partida del procedimiento de la invención, se pueden preparar por acción de un acetilacetato de alcoholo $R\text{COCH}_2\text{COO}$ -alcoholo sobre una anilina sustituida según un modo operatorio descrito en J. Pharm. Soc.

15

Japan., 1949, 69, 126.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla, no obstante.

Ejemplo 1: 3-Metoxi-crotonanilida

Etapas A: N-fenil-3,3-dimetoxibutiramida:

20

En 70,8 g de acetoacetanilida se introducen 43 g de ortoformiato de metilo y 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado, se agita durante 3 horas a 20°C, se obtiene una solución que se deja en reposo durante veinte horas a 20°C, se enfría con hielo, se filtra con succión el precipitado formado, se cristaliza en éter isopropílico y se obtienen 54 g

25



de N-fenil-3,3-dimetoxibutiramida que se puede recristalizar en éter isopropílico, P. F. = 80°C.

Análisis: C H NO
 12 17 3
Calculado: C% 64,57 H% 7,62 N% 6,28
5 Encontrado: 64,3 7,3 6,4

Etapa B: 3-metoxi-crotonanilida:

Se calientan a 195°C, bajo un vacío de 60 mm de mercurio, 558 g de N-fenil-3,3-dimetoxibutiramida durante una hora. Se enfría luego a 60°C y se añaden 500 cm³ de éter isopropílico. Se enfría y se filtra con succión el precipitado formado. Se obtienen 226 g de 3-metoxi-crotonanilida en forma de cristales blancos que funden a 111°C-112°C.

Análisis: C H NO
 11 13 2
Calculado: C% 69,09 H% 6,85 N% 7,32
15 Encontrado: 69,0 6,5 7,2

Ejemplo 2: N-(3',4'-diclorofenil)3-etoxi-crotonamida

En 60 g de ortoformiato de etilo, se introducen 98,4 g de 3,4-dicloroacetoacetanilida y 6 gotas de ácido sulfúrico concentrado, se agita durante tres horas a 20°C, se deja la solución en reposo durante dieciseis horas a 20°C, se añaden 12 gotas de quinoleína, se calienta a 90°C, a presión reducida durante dos horas, se añade éter isopropílico y se obtienen 40 g de N-(3',4'-diclorofenil)-3-etoxi-crotonamida, P.F. = 126°C, la cual se puede recristalizar en metanol;
25 P.F. = 126°C.



<u>Análisis:</u>	C	H	Cl	NO				
	12	13	2	2				
Calculado:	C%	52,57	H%	4,78	Cl%	25,87	N%	5,11
Encontrado:		52,4		4,8		25,7		5,2

Ejemplo 3. N-(m-trifluorometilfenil)-3-metoxi-crotonamida

5 En 44 g de ortoformiato de metilo, se introducen
98 g de m-trifluorometilacetoacetanilida y 6 gotas de ácido
sulfúrico concentrado, se agita a 20°C durante tres horas,
se deja en reposo durante dieciséis horas a 20°C, se añaden
12 gotas de quinoleína y 500 cm³ de tolueno, se calienta a
10 150°C destilando gota a gota durante una hora y treinta mi-
nutos, se elimina el tolueno restante por destilación a pre-
sión reducida, se cromatografía el residuo sobre gel de sí-
lice eluyendo con una mezcla de cloruro de metileno y aceta-
to de etilo (8:2), y se obtienen 55 g de N-(m-trifluorometil
15 fenil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. = 90°C.

<u>Análisis:</u>	C	H	F	NO				
	12	12	3	2				
Calculado:	C%	55,60	H%	4,67	F%	21,99	N%	5,40
Encontrado:		55,4		4,7		21,8		5,1

Ejemplo 4. N-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-crotonamida (isó-
20 mero Z)

En 200 cm³ de cloruro de metileno, se introducen
50 g de 3,4-dicloroacetoacetanilida, se agita, se enfría a
0°C, se introducen 450 cm³ de solución clorometilénica de
diazometano (de concentración 2%), se agita durante tres ho-
25 ras a 0°C y luego se deja en reposo durante dieciséis horas



a 0°C, se elimina el cloruro de metileno por destilación a presión reducida, se añade éter isopropílico, se enfría de nuevo, se aísla el precipitado por filtración con succión, y se obtienen 18 g de N-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-crotonamida que se puede recrystalizar en éter isopropílico, P.F. = 123°C.

Análisis: C H Cl NO
11 11 2 2

Calculado: C% 50,79 H% 4,26 Cl% 27,26 N% 5,39

Encontrado: 50,8 4,3 27,0 5,5

Ejemplo 5. N-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-crotonamida (isómero E)

A 44 g de ortoformiato de metilo, se añaden 98 g de 3,4-dicloroacetoacetanilida y 6 gotas de ácido sulfúrico concentrado, se agita durante tres horas, se deja en reposo a 20°C durante dieciséis horas, se enfría, se aísla el precipitado por filtración con succión, y se obtienen 40 g de N-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. = 156°C, la cual se puede recrystalizar en metanol, P.F. = 156°C.

Análisis: C H Cl NO
11 11 2 2

Calculado: C% 50,79 H% 4,26 Cl% 27,26 N% 5,39

Encontrado: 50,9 4,2 26,8 5,4

Ejemplo 6. N-(O-tolil)-3-metoxi-crotonamida

Se mezclan 80 g de ortoformiato de trimetilo, 110 g de O-metilacetoacetanilida, 6 gotas de ácido sulfúrico concen



trado, se agita durante ocho horas, se deja en reposo duran
te dieciséis horas a 20°C, se añaden 12 gotas de quinoleína,
se eliminan por filtración las materias insolubles, se con-
centra a sequedad por destilación a presión reducida, se añ
5 de xileno, se calienta durante cinco horas a reflujo, se eli
mina el xileno por concentración a presión reducida, se añ
de éter isopropílico, se aísla por filtración con succión el
precipitado formado, se purifica por cromatografía sobre gel
de sílice eluyendo con una mezcla de cloruro de metileno y
10 acetato de etilo (8:2) y se obtienen 30 g de N-(0-tolil)-3-
metoxi-crotonamida, P.F. = 101°C.

Análisis: C H NO
12 15 2

Calculado: C% 70,23 H% 7,36 N% 6,82

Encontrado: 70,2 7,6 6,9

15

Ejemplo 7. 3-metoxi-2-hexananilida

Etapa A: 3,3-dimetoxi-hexananilida:

En 80 g de ortoformiato de metilo, se introducen 10
gotas de ácido sulfúrico concentrado, 68 g de butiril-aceta-
nilida, se agita durante tres horas, se deja en reposo duran-
te dieciséis horas, se enfría, se aísla por filtración con
20 succión, el precipitado formado, se lava, se seca y se obtie
nen 66 g de 3,3-dimetoxi-hexananilida, P.F. = 88°C.

Etapa B: 3-metoxi-2-hexananilida:

25

Se calientan a 145°C, 60 g de 3,3-dimetoxi-hexana-



nilida hasta el final de la destilación del metanol, se enfría, se añade éter isopropílico, se aísla por filtración con succión el precipitado formado y se obtienen 24 g de 3-metoxi-2-hexenánilida, P.F. = 104°C.

5 Análisis: C H NO
Calculado: $\frac{13}{17} \frac{2}{2}$ C% 71,19 H% 7,82 N% 6,39
Encontrado: 71,4 7,9 6,4

Ejemplo 8. 3-(metiltio)-crotonanilida

Etapa A: Tioacetoacetanilida:

10 En 500 cm³ de etanol enfriado a -30°C, se hace borbotear gas clorhídrico hasta saturación, y después sulfuro de hidrógeno durante treinta minutos a -10°C, se introducen, bajo borboteo de sulfuro de hidrógeno, 35,5 g de acetoacetanilida, se agita durante dieciséis horas a 0°C bajo borboteo de sulfuro de hidrógeno, se concentra a sequedad bajo presión reducida, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice, eluyendo con una mezcla de acetona y cloroformo (1:1), y se obtienen 13 g de tioacetoacetanilida, P.F. = 125°C.

Etapa B: 3-(metiltio)-crotonanilida:

20 En 60 cm³ de etanol, se introducen 11,6 g de tioacetoacetanilida, y después una solución de 3,4 g de potasa en 35 cm³ de etanol; se agita durante una hora a 20°C y se introducen 8,5 g de yoduro de metilo, se vierte en 300 cm³ de agua, se aísla por filtración con succión el precipitado formado, se disuelve el mismo en cloroformo, se seca la solución clo-



rofórmica, se concentra ésta a sequedad bajo presión reducida y se obtienen 12 g de 3-(metiltio)-crotonanilida, P.F. = 175°C, que se recristaliza en acetona, P.F. = 178°C.

Análisis: C H NO S

5	Calculado:	$\frac{11}{13}$	C% 63,73	H% 6,32	N% 6,75	S% 15,47
	Encontrado:		63,5	6,1	6,7	15,5

Ejemplo 9. N-(m-tolil)-3-metoxi-crotonamida

Se lleva a reflujo durante 6 horas, con agitación, una mezcla de 80 g de N-(m-tolil)-acetoacetamida, 80 g de ortoformiato de metilo, 100 cm³ de metanol y 1 g de ácido paratoluensulfónico, Se eliminan las materias volátiles a presión reducida, se añaden 300 cm³ de tolueno, y 1,5 cm³ de quinoleína, se calienta a 140°C aproximadamente durante 3 horas y luego se evapora el resto del tolueno. Se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con la mezcla cloruro de metileno-acetato de etilo (9:1) y se obtienen 40 g de N-(m-tolil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. = 106°C.

Análisis: (C H NO)

15	Calculado:	$\frac{12}{15}$	C% 70,23	H% 7,37	N% 6,82
20	Encontrado:		70,4	7,3	6,6

Ejemplo 10.

Operando de manera análoga a la del ejemplo 9, se obtienen los productos siguientes:

N-(2',6'-dimetilfenil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. = 163°C



- N-(4'-nitrofenil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. = 180°C
N-(3'-cloro-4'-metil-fenil)-3-metoxi-crotonamida,
P.F. = 118°C
- 5 N-(3',5'-diclorofenil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. =
= 139°C
- N-(3'-cloro-4'-metoxi-fenil)-3-metoxi-crotonamida,
P.F. = 136°C
- N-(3'-nitrofenil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. = 187°C
N-(3'-metilsulfinilfenil)-3-metoxi-crotonamida, P.F.
10 = 157°C
- 3-n-propoxi-crotonanilida, P.F. = 75°C
3-n-butoxi-crotonanilida, P.F. = 102°C
N-(4'-metoxifenil)-3-metoxicrotonamida, P.F. = 104°C
N-(p-tolil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. = 109°C
15 N-(2'-clorofenil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. = 72°C
3-etoxi-crotonanilida, P.F. = 118°C
N-(4'-bromofenil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. = 152°C
N-(4'-clorofenil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. = 124°C
N-(3'-clorofenil)-3-metoxi-crotonamida, P.F. = 104°C
20 N-(5'-cloro-2'-metil-fenil)-3-metoxi-crotonamida,
P.F. = 150°C
N-(4'-cloro-2'-metil-fenil)-3-metoxi-crotonamida,
P.F. = 157°C
N-(5'-cloro-2'-metoxi-fenil)-3-metoxi-crotonamida,
25 P.F. = 134°C



N- 3'-(3',3'-dimetil-n-butoxi)-fenil -3-metoxi-
-crotonamida, P.F. = 94°C

Estudio de las propiedades herbicidas de antes del
brote y de después del brote de la 3-metoxi-crotonanilida y
de la N-(m-tolil)-3-metoxi-crotonamida:

5 Los vegetales utilizados (agrostis, avena, trigo,
maíz, cebada, césped inglés, cola de zorra, remolacha, queno-
podio, crisantemo, galio, mostaza, rúmex, trébol) se cultivan
10 en bandejas de cultivo (23 x 14 x 4 cm) provistas de doble
fondo y riego por debajo. Las especies se disponen, a razón de
20 granos por especie, en líneas distanciadas 3 cm unas de
otras, en una bandeja única, y hay 4 repeticiones para cada
concentración. Las condiciones de cultivo son las siguientes:
15 temperatura, 20°C ± 2°C, humedad, aproximadamente 60%, ilumi-
nación por tubo fluorescente (luz de día + blanco brillante)
de seis horas a veintidós horas, cada día. La mezcla terrosa
utilizada se compone de 10 volúmenes de tierra vegetal limpia,
10 volúmenes de arena de río y 2 volúmenes de turba.

20 Para los ensayos de antes del brote, el tratamien-
to se efectúa veinticuatro horas después de la siembra y el
primer riego se efectúa por aspersión a fin de arrastrar una
parte del producto al nivel de los granos.

25 Para los ensayos de después del brote, el tratamien-
to se efectúa al cabo de veintiún días de cultivo sobre las
partes aéreas.



En los dos casos, se aplica el producto a estudiar, en condiciones normalizadas, con ayuda de un micro-pulverizador, en dosis indicadas en las tablas que se dan más adelante y a una dilución correspondiente a 560 litros/ha.

5 Se efectúan igualmente ensayos testigo sin tratamiento y ensayos comparativos con el METOXURON ó (N-dimetil-N'-3-cloro-4-metoxifenil)-urea, el LINURON ó N-(3,4-diclorofenil)-N'-metoxi-N'-metilurea, el NITROFENE ó (2,4-diclorofenil)-4'-nitrofenil-éter, el METABENZTHIAZURON ó 1-metil-3-(2-benzotiazolil)-urea.

10

El control final se efectúa por pesada de las plántulas, veintiún días después del tratamiento para los ensayos de antes del brote y quince días después del tratamiento para los ensayos de después del brote.

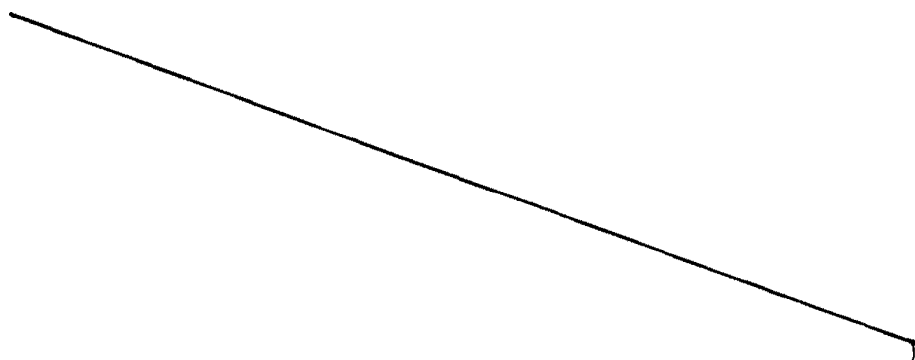
15

Los resultados se expresan en porcentaje de reducción de la vegetación P:

$$P = \frac{\text{peso de las plántulas testigo} - \text{peso de las plántulas tratadas}}{\text{peso de las plántulas testigo}} \times 100$$

20

Las tablas que siguen ilustran los resultados experimentales obtenidos con la 3-metoxi-crotonanilida:





A) Resultados de los ensayos de antes del brote
con la 3-metoxi-crotonanilida

	Dosis kg/ha	Agrostis	Avena	Trigo	Maíz	Cebada	Césped inglés	
5								
	3-metoxi-	0,625	100	83	58	0	41	100
	-crotona-	0,312	100	43	20	0	0	100
	nilida	0,156	100	25	0	0	0	100
10								
		0,625	90	72	0	0	34	25
	Nitrofene	0,312	60	0	0	0	0	0
		0,156	0	0	0	0	0	0
15								
	Metabenz-	0,625						
		0,312						
	thiazuron	0,156						



	Cola de zorra	Remolacha	Quenopodio	Crisantemo	Galio	Mostaza	Rúmex	Trébol
5	100	100	100	100	45	100	100	100
	80	100	100	100	0	100	100	100
	82	95	100	63	0	100	100	100
10	43							
	0							
	0							
15		89	100	100	33	100	100	100
		35	97	100	35	100	100	100
		0	48	94	36	92	90	87

20

23.10.73
C.M.H.



B) Resultados de los ensayos de después del brote con la 3-metoxi-crotonanilida

	Dosis kg/ha	Agrostis	Avena	Trigo	Maíz	Cebada	Césped inglés	
5								
	3-metoxi-	0,625	100	92	34	0	62	100
	-crotonani-	0,312	100	54	0	0	0	82
	nilida	0,156	100	0	0	0	0	50
10								
	Metoxuron	0,625	82	0	0	41	0	52
		0,312	70	0	0	0	0	0
		0,156	44	0	0	0	0	0
15								
	Linuron	0,625						
		0,312						
		0,156						
20								



	Cola de zorra	Remolacha	Quenopodio	Crisantemo	Galio	Mostaza	Rúmex	Trébol
5	100	100	100	100	0	100	88	100
	57	98	100	100	0	57	64	100
	36	85	100	86	0	0	30	94
10	68							
	0							
	0							
15		100	100	100	45	100	100	100
		100	100	100	0	100	100	100
		80	100	70	0	96	79	91

20

23.10.73
C.M.H.



C) Resultados de los ensayos de antes del brote con la N-(m-tolil)-3-metoxi-crotonamida

	Dosis kg/ha	Avena	Trigo	Cebada	Maíz	Agrostis	Césped inglés
5							
	5	100	0	59	0	100	100
	2,5	100	0	47	0	100	100
10	1,25	78	0	0	0	100	100
	0,625	51	0	0	0	100	86
	5	69	25	0	0	100	59
15	2,5	31	0	0	0	100	68
	1,25	31	0	0	0	100	47
	0,625	24	0	0	0	60	0
20	5						
	2,5						
	1,25						
25	0,625						



	Cola de zorra	Remolacha	Quenopodio	Crisantemo	Galio	Mostaza	Rúmex	Trébol
	83	100	100	100	100	100	100	100
5	67	100	100	100	100	100	100	100
	81	100	100	34	100	100	100	100
	69	40	10	0	72	88	36	100
10	100							
	57							
	45							
15	51							
		100	100	100	100	100	100	100
		100	100	100	100	100	100	100
20		100	100	100	100	100	100	100
		100	100	100	100	100	100	100

23.10.73
C.M.H.



D) Resultados de los ensayos de después del brote con la N-(m-tolil)-3-metoxi-crotonamida

	Dosis kg/ha	Avena	Trigo	Cebada	Maíz	Agrostis	Césped inglés
5	5	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	100	100	100	100	100
10	1,25	100	75	100	45	100	100
	0,625	92	0	53	0	100	100
	5	100	0	60	71	100	100
15	2,5	46	0	0	0	100	100
	1,25	29	0	0	0	70	20
	0,625	0	0	0	0	0	36
20	5						
	2,5						
	1,25						
25	0,625						

23.10.73

C.M.H.



	Cola de zorra	Remolacha	Quenopodio	Crisantemo	Galio	Mostaza	Rúmex	Trébol
5	100	100	100	100	-	100	100	100
	100	100	100	100	-	100	100	100
	100	100	100	100	-	100	100	100
	36	100	100	100	-	100	100	100
10	100							
	80							
	0							
15	0							
		100	100	100	100	100	100	100
		100	100	100	100	100	100	100
20		100	100	100	100	100	100	100
		100	100	100	100	100	100	100

25 Conclusión: Tanto en antes del brote como en después del brote, la 3-metoxi-crotonanilida y la N-(m-tolil)-3-metoxi-cro-

23.10.73
C.M.H.



tonamida estén dotadas de propiedades herbicidas interesantes.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 26 de Septiembre de 1972, bajo el Nº 72-33960, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

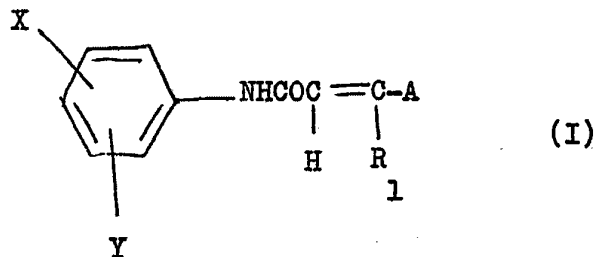
10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento de preparación de nuevas crotonilidas sustituidas de fórmula I:

20

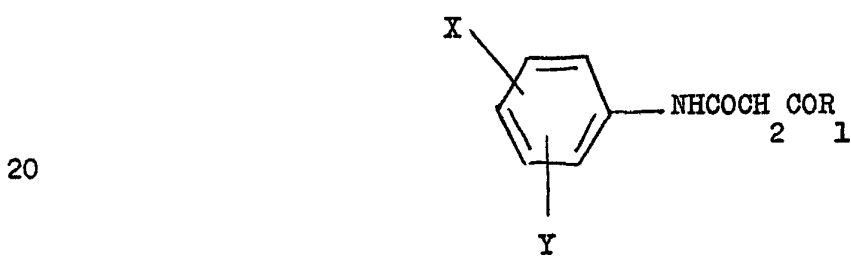


25


23.10.73
C.M.H.



en la cual A representa un grupo ZR, representando Z un átomo de oxígeno o de azufre y representando R un radical alcoholo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono; X e Y representan hidrógeno, un halógeno, un radical alcoholo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, sustituido eventualmente por uno o varios átomos de halógeno, o bien X e Y representan un grupo alcoholoxi, en el cual el radical alcoholo contiene de 1 a 3 átomos de carbono, un grupo alcoholitio o alcoholisulfinilo en el que el radical alcoholo contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical acilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo nitro o un radical trifluorometilo; R representa un radical alcoholo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, encontrándose estos compuestos de fórmula I en forma de isómero E ó de isómero Z, o en forma de una mezcla de estos isómeros; caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar sobre una anilida sustituida de fórmula :



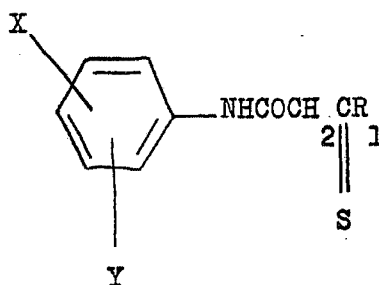
en la cual X, Y y R₁ tienen el significado anteriormente citado, bien sea un agente de O-alcoholación para obtener un producto de fórmula I en la cual A = OR, teniendo R el signifi-


 23.10.73
 C.M.H.



cado anteriormente citado, bien sea sulfuro de hidrógeno en presencia de ácido clorhídrico gaseoso, y luego se trata el producto de fórmula:

5



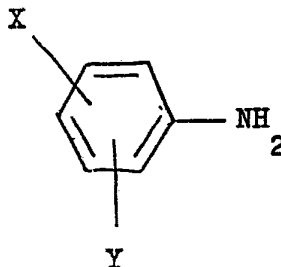
10

obtenido, con un agente de S-alcoholación para obtener un producto de fórmula I en la cual $A = SR$, teniendo el significado anteriormente citado.


15

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, para la preparación de los productos de fórmula I tales como se han definido en la reivindicación 1ª, en los cuales $R = \overset{1}{\text{CH}}_3$ y X, Y y A tienen los significados dados en la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar el cloruro de β -clorocrotonilo sobre una anilina sustituida de fórmula:

20

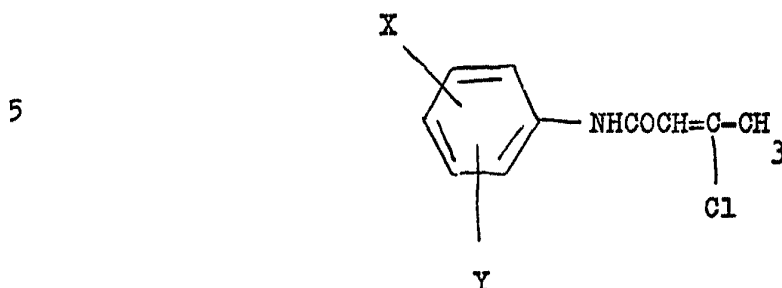


25

 23.10.73
C.M.H.



en la cual X e Y tienen los significados dados arriba, para obtener un producto de fórmula:



10 que se trata, bien sea con un alcoholato alcalino, bien sea con un tialcoholato alcalino, para obtener el producto deseado.

3ª.- Procedimiento de preparación de nuevas crotonilidas sustituidas...

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

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por su poder

23.10.73
C.M.H.

