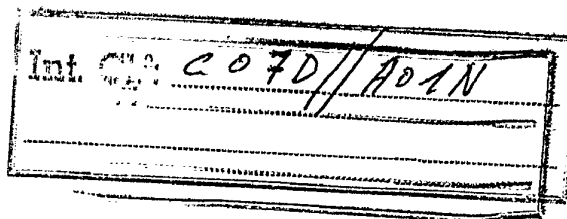


CASE 5-8638

422.953



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HALOACETANILIDAS N-SUBSTITUIDAS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a haloacetanilidas N-substituidas, al procedimiento para su preparación, además a los agentes para influenciar las plantas, que contienen en calidad de materias activas estos nuevos compuestos, así como al procedimiento para combatir selectivamente malas hierbas en cultivos de plantas bajo utilización de las nuevas materias activas o de los agentes que las contienen.

10. Como estado de la técnica sobre las haloacetanilidas influenciadoras de las plantas hasta hoy conocidas se indican las patentes siguientes: patentes francesas 1.337.529, 1.419.116 y 2.028.991, patente belga

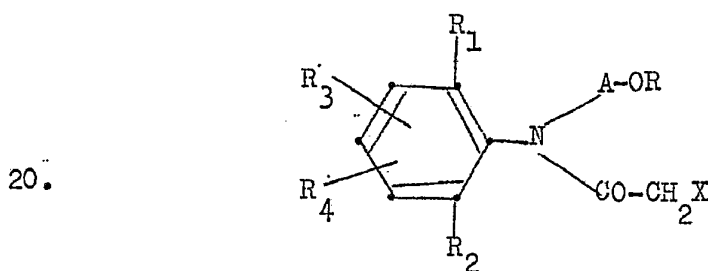


746.288 así como las patentes estadounidenses 2.863.752, 3.442.945 y 3.547.620.

5. El objeto de este invento es preparar haloacetanilidas con mejores propiedades influenciadoras de las plantas, es decir, aquellas que en dosis de aplicación pequeña combaten claramente mejor un gran número de tipos de malas hierbas y sobre todo malas hierbas muy resistentes que las haloacetanilidas conocidas, sin por ello influenciar desfavorablemente los cultivos de plantas útiles amenazadas de ataque.

10. Las nuevas haloacetanilidas N-sustituídas de acuerdo con la invención poseen diferencias estructurales químicas de naturaleza fundamental para mejorar la acción frente a los compuestos hasta ahora conocidos.

15. Corresponden a la fórmula I



en la que

25. R significa un radical de alquilo con 3 átomos de carbono a lo sumo, un radical de alqueni-
lo con 3 ó 4 átomos de carbono, un radical de ciclopropilo o un radical de ciclopropil-
metilo,

A significa una cadena de etileno (-CH₂-CH₂-)



- insubstituída o una cadena de etileno substituída una vez mediante metilo o substituída una o dos veces mediante metilo;
5. R_1 significa hidrógeno o un radical de alquilo con 4 átomos de carbono a lo sumo,
- R_2 significa un radical de alquilo con 4 átomos de carbono a lo sumo,
10. R_3 y R_4 significan independientemente entre sí y cada uno, un substituyente de posición neutra al grupo de amina, a saber halógeno, ciano, alquilo, alquiltio o alcoxilo con, en cada caso, 3 átomos de carbono a lo sumo, haloalquilo con 1 ó 2 átomos de carbono y 1 a 3 átomos de halógeno, alcoxialquilo
15. o alquiltioalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, y uno de los substituyentes R_3 ó R_4 significa asimismo hidrógeno, y
- X significa cloro o bromo.

20. Entre los substituyentes, que representan o contienen una función de alquilo, son de comprender, independientemente del límite según la definición, las estructuras inferiores, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, secubutilo, isobutilo ó tercibutilo.

25. Con los radicales de alqueno están los grupos de alilo, que comprenden grupos de metilalilo diferentes y el grupo de but-3-enilo.

El concepto "halógeno" abarca fluor, cloro, bromo o yodo.

Bajo haloalquilo según la definición son de com-



prender los grupos de metilo o etilo de una a tres veces halogenados, por ejemplo triclorometilo, diclorometilo, 1,2-dicloroetilo o trifluorometilo.

5. En calidad de materias activas son ventajosas los compuestos, en los que X representa cloro.

10. De estos, los compuestos, cuyo substituyente R_1 y R_2 representan radicales de alquilo, representan en la mayoría de los casos un espectro de acción especialmente favorable a las plantas útiles, malas hierbas. Ventajosamente, el número total de los átomos de carbono de ambos radicales de alquilo R_1 y R_2 no rebasa el valor de 5.

15. Un grupo biológicamente interesante de compuestos son aquellos, en los que A, R, R_1 , R_2 y X tienen la significación citada para la fórmula I, y en donde uno de los substituyentes R_3 ó R_4 en posición meta al grupo de amino significa cloro, el grupo ciano, trifluorometilo, metoxilo o metiltio, y el otro es hidrógeno.

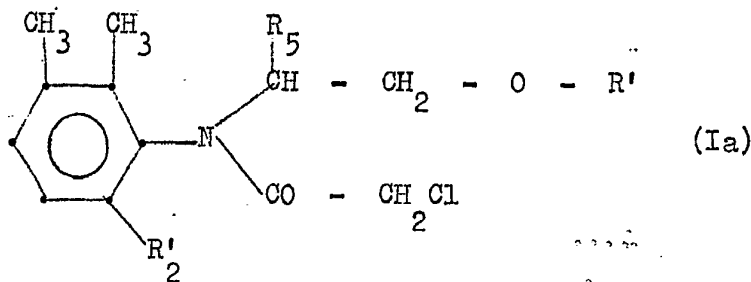
20. Entre estos ocupan una posición ventajosa aquellos compuestos, en los que A significa una cadena de etileno substituída una vez mediante metilo o etilo.

25. Otro grupo biológicamente interesante y ventajoso para campos de utilización determinados, del compuesto de la fórmula I son aquellos, en los que A y R tienen las significaciones citadas, X representa cloro, R_1 representa un grupo de metilo, R_2 significa hidrógeno, metilo o etilo, en donde además el substituyente R_3 en posición meta al grupo amino representa un radical de alquilo con 3 átomos de carbono a lo sumo y R_4 es hidrógeno.



En este grupo últimamente citado son ventajosos en especial aquellos compuestos, que pertenecen a la fórmula Ia

5.



10.

en la que

R'2 significa hidrógeno, un grupo de metilo o etilo y

R' y R5 significan, independientemente entre sí, un grupo de metilo o etilo.

15.

Ejemplos de tales herbicidas de la fórmula Ia con selectividad especialmente favorable entre cultivos de plantas y malas hierbas son:

20.

La 2,3-dimetil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,

La 2,3-dimetil-N-(1'-metoxibut-2;-il)-N-cloroacetanilida,

La 2,3-dimetil-6-etil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,

La 2,3-dimetil-6-otil-N-(1'-metoxibut-2'-il)-N-cloroacetanilida,

25.

además los compuestos de la fórmula I:

La 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida,

La 2,6-dimetil-3-cloro-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,



la 2,6-dimetil-3-metoxi-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida,

la 2,6-dimetil-3-metoxi-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,

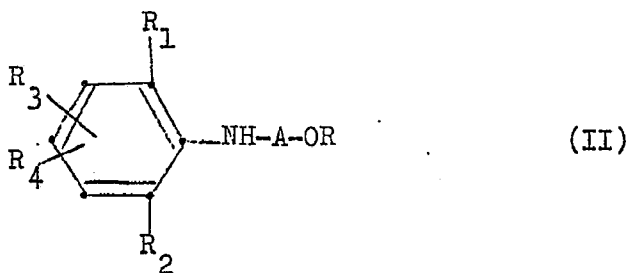
5. la 2,6-dimetil-3-trifluorometil-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida,

la 2,6-dimetil-3-trifluorometil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida.

10. Se dan varias variantes para preparar compuestos de la fórmula I estipuladas por la posibilidad de modificar la sucesión de pasos de reacción diferentes. Sobre todo se alcanza reacciones de sustitución en el núcleo de fenilo de la anilina de base. Ventajosamente se introduce ante todo primero los sustituyentes R_1 a R_4 , antes de que se efectúe las reacciones en el grupo de amino.

15. Las nuevas haloacetanilidas de la fórmula I se preparan según la invención al hacer reaccionar una anilina N-sustituída de la fórmula II

20.



25.

con un agente de haloacetilación, de preferencia un anhídrido o haluro de ácido cloro-acético o bromo-acético. En la fórmula II, R, R_1 a R_4 y A tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I.



Los compuestos de la fórmula I se pueden preparar asimismo de modo que una anilina substituída mediante R₁ a R₄ se hace reaccionar optativamente con

- 5. - 2-halooctanol o bien óxido de etileno para introducción de la cadena de hidroxialquilo -CH₂-CH₂-OH, o
 - 2-halopropanol para la introducción de la cadena de hidroxialquilo

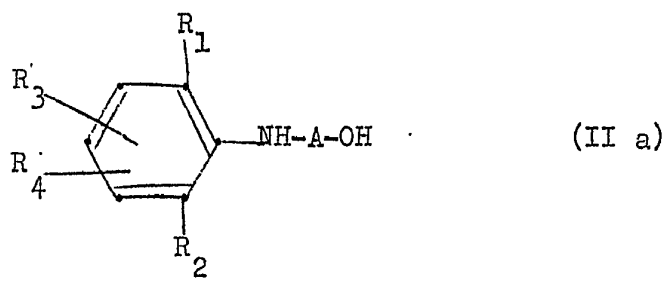
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}, \text{ o} \end{array}$$
 - 10. - 1-halopropan-2-ol o bien óxido de propileno para introducción de la cadena de hidroxialquilo

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH}, \text{ o} \end{array}$$
 - 3-halobutan-2-ol para la introducción de la cadena de hidroxialquilo

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ -\text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{OH}, \text{ o} \end{array}$$
 - 15. - 2-halobutan-1-ol para la introducción de la cadena de hidroxialquilo

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ -\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \text{ o} \end{array}$$
 - un haloalcanol correspondiente para la introducción de una de las otras cadenas estructurales posibles -A-OH,
- en donde "halogen" significa cloro o bromo,
- luego el compuesto originado de la fórmula IIa

25.





- se cloroacetila o bromoacetila, después de preferencia con un anhídrido o haluro de ácido cloroacético o bien ácido bromoacético, y por último, el grupo OH todavía libre en el medio ácido (por ejemplo HCl, H₂SO₄) bajo condiciones suaves y en forma usual se etirifica con
5. un alcohol R₃-OH, en el que el radical R₃ corresponde a la definición dada bajo la fórmula I.

- Las reacciones se pueden realizar en ausencia o presencia de disolventes o diluentes inertes frente a los participantes en la reacción. Pueden entrar en consideración por ejemplo los siguientes: hidrocarburos alifáticos, aromáticos o halogenados, como benceno, tolueno, xilenos, éter de petróleo, clorobenceno, cloruro de metileno, cloruro de etileno, cloroformo; éteres y compuestos etéreos, como éter dialquílico, dioxano,
10. tetrahidrofurano; nitrilos como acetonitrilo; amidas N,N-dialquiladas, como dimetilformamida; además sulfóxido de dimetilo, así como mezclas de estos disolventes entre sí.
- 15.

- Como agentes de haloacetilación apropiados se utilizan de preferencia anhídridos de ácido haloacético como anhídrido de ácido cloroacético y haluros de ácido haloacético, como cloruro de cloroacetilo. Sin embargo la reacción también puede realizarse con ácidos haloacéticos, sus ésteres o amidas. Las temperaturas
20. de reacción se encuentran entre 0° y 200°C, de preferencia entre 20° y 100°. En muchos casos, en especial en la utilización de haluros haloacéticos la haloacetilación se realiza en presencia de un agente ligador de áci-
- 25.

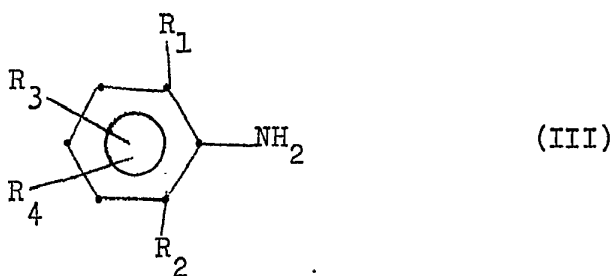


do. Como tales pueden entrar en consideración aminas terciarias, como trialkilaminas, por ejemplo trietilamina, piridina y bases de piridina, o bases inorgánicas, como los óxidos e hidróxidos, bicarbonatos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Como agentes ligadores de ácidos pueden utilizarse además la anilina de la fórmula II, que en este caso debe utilizarse en exceso.

10. Algunas materias de partida de la fórmula II y los derivados de hidroxialquilo (R=H) correspondientes son conocidos, por ejemplo por las patentes estadounidenses 2.381.071, 2.759.943, así como Am.Soc. 84,734 y Bull. Soc.Chim. Francia 1962, 303 y 1965, 2037. Estas materias de partida así como las todavía no descritas en la literatura, que caen bajo la fórmula II, pueden prepararse fácilmente según métodos conocidos, como por ejemplo:

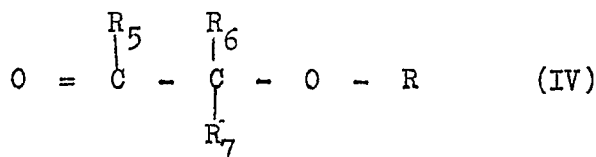
15. a) mediante condensación de la anilina correspondiente, sustituida mediante R₁ a R₄, de la fórmula III

20.



25.

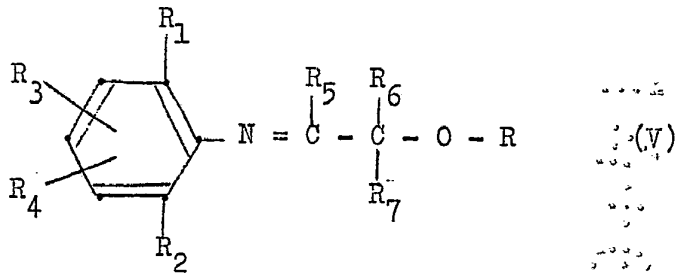
con un compuesto de carbonilo IV





en la que los substituyentes R_5 , R_6 y R_7 significan metilo o etilo, pero que sin embargo poseen juntos a lo sumo 2 átomos de carbono, mientras que R tiene la significación indicada en la fórmula I, y simultánea o sucesivamente hidrogenación catalítica de la azometina obtenida de la fórmula V

5.
10.



15.

b) mediante reacción de la anilina III correspondiente substituída mediante R_1 a R_4 con un compuesto de la fórmula VI



20.
25.

en la que A y R son como se definió bajo la fórmula I e Y representa un átomo de halógeno u otro radical ácido, en especial un radical de ácido alquilsulfónico o un radical de ácido arilsulfónico. Los compuestos de la fórmula VI con radicales Y de ácido bencensulfónico se definen por ejemplo en Can. J. Chem. 33, 1207, aquellos con radicales de toxiloxilo ($CH_3-C_6H_4-SO_3-$) en la patente británica nº 869.083.

Naturalmente existen todavía una serie de otros procedimientos para la preparación de las materias de partida de la fórmula II a partir de anilinas substituídas correspondientes.



Las anilinas alquil substituidas de la fórmula III se pueden obtener en parte de materias brutas naturales como alquitran de hulla, y en parte se pueden preparar según métodos conocidos, de los cuales se citan aquí

5. algunos:
- a) Las 2-alquilanilinas o 2,6-dialquilanilinas con grupos de alquilo de C_2-C_4 en la posición orto del núcleo de fenilo se pueden preparar ventajosamente a partir de la anilina correspondiente con un alqueno de C_2-C_4 (por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, etc.) bajo presión y en presencia de aluminio a temperatura por encima de $200^{\circ}C$ (Angew. Chemie 69, 125 (1957)). Así se puede obtener por ejemplo a partir de 2,3-dimetilanilina con etileno, 2,3-dimetil-6-etilanilina y con propileno, 2,3-dimetil-6-isopropil-anilina.
- b) Partiendo de tolueno, etilbenceno, isopropilbenceno, xileno, etc. correspondiente, se obtiene mediante dinitración y reducción parcial de meta-nitroanilina, a partir del cual se alcanza mediante diazoación sobre las sales de diazonio, meta-nitrohalobencenos, meta-nitrocianobencenos, etc., que pueden transformarse luego mediante reducción en las anilinas correspondientes de la fórmula III (J. Chem. Soc. 1927, 1106).
- c) Se preparan ventajosamente meta-alcoxianilinas mediante alquilación del grupo de hidroxilo de un meta-nitrofenol [J. Org. Chem. 26, 4749 (1962)] y a continuación reducción del grupo nitro.
- d) Se obtienen m-alquiltioanilinas de la fórmula III, convenientemente mediante sulfocloración de por



ejemplo anilina acilada, reducción del grupo de cloruro de sulfonilo para constituir el grupo mercapto y su alquilación (patente británica 1.027.060).

- e) Se obtiene m-trifluorometilanilinas de la fórmula III por ejemplo partiendo de ácido 2, (4)-(Di)alquil-3,5-dinitro-benzoico, por reducción parcial del grupo nitro en posición 5 para formar el grupo amino, su diazoación y desdoblamiento y a continuación transformación del grupo de carboxilo en el grupo de trifluorometilo, después de lo cual se reduce el grupo nitro que permanece a grupo amino (patente británica 1.027.030).

Aquí se citan algunos de los productos intermedios importantes de esta invención:

15. La 2,5-dimetil-6-etilanilina, punto de ebullición 70-76° (0,7 torr),
la 2,3-dimetil-6-etilanilina, punto de ebullición 70-76° (0,7 torr),
la 2,6-dimetil-3-bromo-(2'-etoxietil)-anilina, punto de ebullición 113-118° (0,5 torr),
20. la 2,3,5,6-tetrametil-(2'-metoxietil)-anilina, punto de ebullición 81-92° (0,001 torr),
la 2,3-dimetil-(2'-metoxietil)-anilina, punto de ebullición 73° (0,02 torr),
25. la 2,3-dimetil-(1'-metoxiprop-2'-il)-anilina, punto de ebullición 67-76° (0,001 torr),
la 2,3-dimetil-(2'-etoxietil)-anilina, punto de ebullición 82-86° (0,01 torr),
la 2,3,5-trimetil-(2'-metoxietil)-anilina, punto de ebullición 92° (0,3 torr),
la 2,3,5-trimetil-(1'-metoxiprop-2'-il)-anilina, punto de ebullición 94° (0,5 torr),



- la 2,5-dimetil-6-etil-(2'-metoxietil)-anilina, punto de ebullición 95° (0,7 torr),
la 2,5-dimetil-6-etil-(2'-etoxietil)-anilina, punto de ebullición 90° (0,4 torr),
5. la 2,5-dimetil-6-etil-(2'-n-propoxietil)-anilina, punto de ebullición 98-105° (0,4 torr),
la 2,5-dimetil-6-etil-(2'-isopropoxietil)-anilina, punto de ebullición 103-105° (0,6 torr),
la 2,5-dimetil-6-etil-(2'-aliloxietil)-anilina, punto de ebullición 93° (0,1 torr),
10. la 2,3-dimetil-6-etil-(2'-metoxietil)-anilina, punto de ebullición 95° (0,7 torr),
la 2,3-dimetil-6-etil-(2'-etoxietil)-anilina, punto de ebullición 90° (0,4 torr),
15. la 2,3-dimetil-6-etil-(2'-n-propoxietil)-anilina, punto de ebullición 98-105° (0,4 torr),
la 2,3-dimetil-6-etil-(2'-isopropoxietil)-anilina, punto de ebullición 103-105° (0,6 torr),
la 2,3-dimetil-6-etil-(1'-metoxiprop-2'-il)-anilina, punto de ebullición 90-94° (0,8 torr),
20. la 2,3-dimetil-6-etil-(1'-metoxiprop-2'-il)-anilina, punto de ebullición 102-106° (0,6 torr).

Los ejemplos siguientes ilustran el procedimiento según la invención con exclusión de la preparación de las materias de partida. Otras haloacetanilidas de la fórmula I, que se prepararon según uno de los procedimientos descritos, se relacionan en la tabla siguiente. Los datos de temperaturas se muestran en grados celsius.

25.



Ejemplo 1

5. a) Una solución de 55,7 g (0,278 moles) de 3-bromo-2,6-dimetilanilina y 34,0 g (0,139 moles) de (2-etoxi-
10. etil)-éster de ácido p-toluensulfónico en 100 cc de tolueno se hierve a reflujo durante 25 horas. Tras el enfriado se regula la mezcla de reacción alcalinamente, se diluye con éter y la fase orgánica se lava varias veces con agua. Tras la evaporación de la solución seca se obtiene mediante destilación al vacío del residuo el producto deseado, la N-(2'-etoxi-etil)-3-bromo-2,6-dimetilanilina, con un punto de ebullición de 113-118°C (0,5 torr).

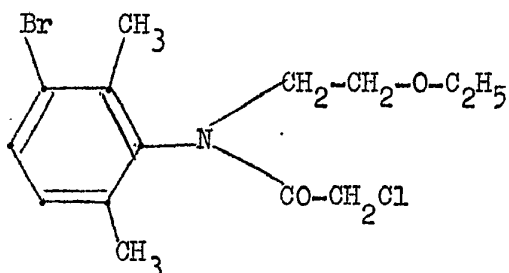
15. b) Una suspensión de 15,0 g (0,055 moles) de N-(2'-etoxi-etil)-3-bromo-2,6-dimetilanilina y 5,84 (0,055 moles) de sosa en 60 cc de éter absoluto se trata en forma de gotas con una solución de 6,22 g (0,055 moles) de cloruro de cloroacetilo en 30 cc de éter absoluto y a continuación se agita durante 3 horas a 30°C.
20. Para la elaboración se lava la mezcla de reacción varias veces con agua, se seca y se concentra en vacío. Así se obtiene el producto puro, la 2,6-dimetil-3-bromo-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida en rendimiento cuantitativo; n_D^{20} 1,5554 (compuesto 1).

25.





5.



Ejemplo 2

10. a) Una solución de 847 g (7 moles) de 2,3-dimetilanilina y 855 g (3,5 moles) de (1'-metoxiprop-2'-il)-éster de ácido p-toluensulfónico se hierve a reflujo durante 25 horas en 3,8 litros de tolueno. Tras el enfriado la mezcla de reacción se regula alcalinamente y
15. la fase orgánica se lava varias veces con agua. Tras la concentración de la solución seca se obtiene en la destilación por vacío 69% (de la teoría) de 2,3-dimetil-(1'-metoxiprop-2'-il)-anilina, punto de ebullición 67-76° C/0,001 torr.
20. En lugar de utilizar éster de ácido p-toluensulfónico puede también condensarse metoxiacetona con 2,3-dimetilanilina y la azometina originada se hidrogena en etanol absoluto a presión normal en presencia de carbón paladiado.
25. b) 15,5 g (0,08 moles) del producto intermedio obtenido bajo a) se tratan en 100 cc de éter absoluto con 8,5 g (0,08 moles) de carbonato sódico. A esta suspensión se adiciona a gotas una solución de 9,1 g (0,08 moles) de cloruro de cloroacetilo y 30 cc de éter abso-



- luto, después de lo cual la mezcla se agita todavía durante 2 horas a temperatura ambiente. Luego se lava 3 veces la fase orgánica con 50 cc, cada vez, de agua. Tras el secado de la solución de éter y eliminación del éter permanece 14,3 g (69% de la teoría) de 2,3-dimetil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 45-53° (compuesto 33).
5. 2) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida,
10. 3) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(2'-propoxietil)-N-cloroacetanilida,
4) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(2'-isopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
5) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(2'-ciclopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
15. 6) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida,
7) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(2'-etoxipropil)-N-cloroacetanilida,
20. 8) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
9) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(1'-etoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
10) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(3'-metoxibut-2'-il)-N-cloroacetanilida,
25. 11) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(2'-aliloxietil)-N-cloroacetanilida,
12) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(2'-metilaliloxietil)-N-cloroacetanilida,



- 13) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(2'-ciclopropilmetoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 14) 2,6-dimetil-3-bromo-N-(2'-metoxietil)-N-bromoacetanilida,
5. 15) 2,3,6-trimetil-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 16) 2,3,6-trimetil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 17) 2,3,6-trimetil-N-(2'-isopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 18) 2,3,6-trimetil-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida
10. 19) 2,3,6-trimetil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
- 20) 2,3,6-trimetil-N-(2'-ciclopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 21) 2,3,6-trimetil-N-(2'-metoxietil)-N-bromoacetanilida,
15. 22) 2,3,5,6-tetrametil-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 63^o,
- 23) 2,3,5,6-tetrametil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 24) 2,3,5,6-tetrametil-N-(2'-propoxietil)-N-cloroacetanilida,
20. 25) 2,3,5,6-tetrametil-N-(2'-isopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 26) 2,3,5,6-tetrametil-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida,
25. 27) 2,3,5,6-tetrametil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
- 28) 2,3,5,6-tetrametil-N-(1'-etoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
- 29) 2,3-dimetil-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida,
n_D²⁰ 1,5351,



- 30) 2,3-dimetil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
n_D²⁰ 1,5223,
- 31) 2,3-dimetil-N-(2'-isopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 32) 2,3-dimetil-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida,
5. 33) 2,3-dimetil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 45-53°,
- 34) 2,3-dimetil-N-(2'-ciclopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 35) 2,3-dimetil-N-(2'-aliloxietil)-N-cloroacetanilida,
10. 36) 2,3-dimetil-N-(2'-metoxietil)-N-bromoacetanilida,
- 37) 2,5-dimetil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 38) 2,5-dimetil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 39) 2,5-dimetil-N-(2'-etoxipropil)-N-cloroacetanilida,
- 40) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
15. 41) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 52-55°,
- 42) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-propoxietil)-N-cloroacetanilida,
20. 43) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-isopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 44) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-ciclopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 45) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida,
25. 46) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-etoxipropil)-N-cloroacetanilida,
- 47) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 54-56°,



- 48) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(1'-etoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
- 49) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(3'-metoxibut-2'-il)-N-cloroacetanilida,
5. 50) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-aliloxietil)-N-cloroacetanilida,
- 51) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-metaliloxietil)-N-cloroacetanilida,
- 52) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-ciclopropilmetoxietil)-N-cloroacetanilida,
10. 53) 2,6-dimetil-3-cloro-N-(2'-metoxietil)-N-bromoacetanilida,
- 54) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
15. 55) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 56) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(2'-propoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 57) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(2'-isopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
20. 58) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(2'-ciclopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 59) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida,
25. 60) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(2'-etoxipropil)-N-cloroacetanilida,
- 61) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
- 62) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(1'-etoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,



- 63) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(3'-metoxibut-2'-il)-N-cloroacetanilida,
- 64) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(2'-aliloxietil)-N-cloroacetanilida,
5. 65) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(2'-metaliloxietil)-N-cloroacetanilida,
- 66) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(2'-ciclopropilmetoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 67) 2-metil-3-bromo-6-etil-N-(2'-metoxietil)-N-bromoacetanilida,
10. 68) 2,6-dimetil-3-metoxi-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 54-56º,
- 69) 2,6-dimetil-3-metoxi-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
15. 70) 2,6-dimetil-3-metoxi-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida,
- 71) 2,6-dimetil-3-metiltio-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 51-53º,
- 72) 2,6-dimetil-3-metiltio-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
20. 73) 2,6-dimetil-3-metiltio-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 49-52º,
- 74) 2,6-dimetil-3-ciano-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 53-56º,
25. 75) 2,6-dimetil-3-ciano-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 76) 2,6-dimetil-3-ciano-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida,
- 77) 2,6-dimetil-3-ciano-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 55-58º,



- 78) 2,6-dimetil-3-trifluorometil-N-(2'-metoxietil)-N-cloracetanilida, punto de fusión 55-57°,
- 79) 2,6-dimetil-3-trifluorometil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
5. 80) 2,6-dimetil-3-metoximetil-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 81) 2,6-dimetil-3-metoximetil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 82) 2,6-dietil-3-bromo-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
10. 83) 2,6-dietil-3-bromo-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 84) 2,6-dietil-3-bromo-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
15. 85) 2,3-dimetil-6-isopropil-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 86) 2,3-dimetil-6-isopropil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 87) 2,3-dimetil-6-isopropil-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida,
20. 88) 2,3-dimetil-6-isopropil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
- 89) 2,3-dimetil-6-isopropil-N-(2'-metoxietil)-N-bromoacetanilida,
25. 90) 2,5-dimetil-6-etil-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5335,
- 91) 2,5-dimetil-6-etil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5282,
- 92) 2,5-dimetil-6-etil-N-(2'-isopropoxietil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5231,



- 93) 2,5-dimetil-6-etil-N-(1'-metoxibut-2'-il)-N-cloroacetanilida,
- 94) 2,5-dimetil-6-etil-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida,
5. 95) 2,5-dimetil-6-etil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
- 96) 2,5-dimetil-6-etil-N-(1'-etoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
10. 97) 2,5-dimetil-6-etil-N-(2'-ciclopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
- 98) 2,5-dimetil-6-etil-N-(2'-propoxietil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5252,
- 99) 2,5-dimetil-6-etil-N-(2'-aliloxietil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5357,
15. 100) 2,6-dimetil-3-metoxi-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 55-57°,
- 101) 2,6-dimetil-3-trifluorometil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 55-59°,
- 102) 2,5-dimetil-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida, punto de fusión 42-45°,
20. 103) 2,5-dimetil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5287,
- 104) 2,5-dimetil-N-(2'-propoxietil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5219,
25. 105) 2,5-dimetil-N-(2'-isopropoxietil)-N-cloroacetanilida, punto de ebullición 115-120°/0,001 torr,
- 106) 2,5-dimetil-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5325,
- 107) 2,5-dimetil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, punto de fusión, 44-46°,



- 108) 2,5-dimetil-N-(1'-etoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5234,
- 109) 2,5-dimetil-N-(2'-ciclopropoxietil)-N-cloroacetanilida, punto de ebullición, 118-123°/0,001 torr,
5. 110) 2,3-dimetil-6-etil-N-(2'-metoxietil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5335,
- 111) 2,3-dimetil-6-etil-N-(2'-etoxietil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5282,
- 112) 2,3-dimetil-6-etil-N-(2'-propoxietil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5252,
10. 113) 2,3-dimetil-6-etil-N-(2'-isopropoxietil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5231,
- 114) 2,3-dimetil-6-etil-N-(2'-metoxipropil)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5296,
15. 115) 2,3-dimetil-6-etil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5294,
- 116) 2,3-dimetil-6-etil-N-(1'-etoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, n_D^{20} 1,5217,
- 117) 2,3-dimetil-6-etil-N-(2'-ciclopropoxietil)-N-cloroacetanilida,
20. 118) 2,3-dimetil-6-etil-N-(1'-propoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
- 119) 2,3-dimetil-6-etil-N-(1'-metoxibut-2'-il)-N-cloroacetanilida, punto de ebullición 122-128°/0,001 torr,
25. 120) 2,3-dimetil-6-etil-N-(2'-metoxibut-3'-il)-N-cloroacetanilida, punto de ebullición, 138-143°/0,002 torr,
- 121) 2,3-dimetil-6-etil-N-(1'-metoxi-2'-metilprop-2'-il)-N-cloroacetanilida, punto de ebullición 132-136°/0,001 torr.



Las materias activas según la invención son compuestos estables y poseen propiedades herbicidas muy buenas frente a las gramíneas y plantas de la clase del mijo de los géneros setaria, digitaria, etc., frente a gramíneas como la clase lolium y también frente a malas hierbas dicotiledóneas, como amaranthus, sesbania, chrysanthemum, galium, pastinaca, etc., sin que se dañen por la utilización de la materia activa las plantas de cultivo presentes. Como plantas de cultivo se citan soja, alfalfa, guisantes, lentejas, cacahuete, algodón, maíz, café, té, plátanos, ananás, remolachas azucareras, caña de azúcar, patatas, pimientos, tomates, espinacas, cebollas, berengenas, girasoles, tabaco, de la clase Brassica, como colzas y coles, pero también cereales, como cebada, avena, centeno, trigo, o arroz de secano y de regadío.

La aplicación de las materias activas se efectúa o antes (preemergencia) o después (postemergencia) del brote de las plantas de cultivo y de las malas hierbas y cizaña, de preferencia antes del brote. Las dosis de aplicación se encuentran entre 0,1 y 10 kg de materia activa por hectárea, en donde sin embargo ya se alcanza en la preemergencia una exterminación extensa de malas hierbas con una dosis de aplicación de 0,25 kg de AS/ha. Para impedir un encizamiento de terraplenes, instalaciones de fábricas, calles, etc., se utiliza usualmente hasta 10 kg de materia activa por hectárea.

Además, las materias activas de la fórmula I muestran también propiedades reguladoras del crecimiento, al retrasar el crecimiento longitudinal en gramíneas



- (por ejemplo en cultivo de c6spedes) y al elevar el ahijamiento. Se reprimen fuerte y r6pidamente las malas hierbas previamente sembradas antes y despu6s del brote y as6 se eliminan de los cultivos de plantas 6tiles. Las presentes aminas aciladas de la f6rmula I tambi6n poseen propiedades desfoliantes y pueden utilizarse para retrasar la florecencia. La facultad de almacenado de las materias contenidas en las plantas se mejora en general mediante las presentes materias activas. As6 por ejemplo se eleva el contenido de az6car en la remolacha azucarera y en la ca6a de az6car o el contenido de almid6n en patatas o el contenido graso en la soja o cacahuetes. Como ya se ha citado, se conocen por la literatura haloacetanilidas herbicidas de constituci6n comparable. Estas muestran sin embargo o solamente grupos de alcoximetilo en el 6tomo de nitr6geno (patente estadounidense 3.547.620) o en posici6n orto del radical de fenilo llevan otros sustituyentes de alquilo terciario, como en especial tercibutilo (patente francesa 1.337.529).

- En la litoratura se explica que los derivados de N-alcoximetilo representan productos esenciales y en cada caso se consideran seg6n la acci6n los correspondientes derivados de N-alcoxi-
20. etilo y N-alcoxipropilo (patente estadounidense 3.547.620, ejemplo 85). A base de esta publicaci6n el t6cnico en la materia debe admitir que las haloacetanilidas N-sustitu6das que muestran grupos inferiores de alcoxilo, alqueniloxilo, y cicloalcoxilo,
25. que est6n enlazados sobre radicales de alquenilo con dos miembros de cadena en el 6tomo de hidr6geno de la anilida, independiente de ello, ya que est6n sustituidos en el n6cleo de fenilo, no pueden entrar en consideraci6n como herbicidas para objeto pr6ctico.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente, que las nuevas materias activas seg6n la invenci6n de la f6rmula I, que no se



- hallaban supuestas en la patente estadounidense 3.547.620, muestran constitución favorable para acción herbicida y que además están substituídas en el anillo de fenilo en por lo menos una posición meta al grupo de amino, estas aleoximetil-2, (6)-(di) alquil-cloroacetanilidas y otras que se citan proxíamente se consideran compuestos descritos en la literatura en combatir selectivamente malas hierbas.

Ejemplo 3

10. Lucha contra tipos de mijo y otras cizañas monocotiledóneas en diferentes cultivos de plantas útiles (procedimiento de pre-emergencia).

Un día después de la siembra de las plantas de ensayo en semilleros se roció con suspensiones acuosas diluidas de la materia activa en talos concentraciones sobre la superficie de la tierra, que la dosis de aplicación se eligieron para proporcionar 2 kg, 1 kg y 0,5 kg por hectárea. Los semilleros se mantuvieron de 22 a 25°C y aproximadamente 70% de humedad relativa del aire. El ensayo se evaluó después de 28 días con el siguiente índice:

20. 9 = plantas no dañadas (como ensayo de control)
1 = plantas destruídas
8 - 2 = etapas intermedias del daño
- = no ensayadas.

Como compuestos de comparación se utilizaron haloacetanilidas conocidas:

25. Compuesto A = 2-metil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida (patente francesa 2.028.991)

Compuesto B = 2,6-dietil-N-(metoximetil)-cloroacetanilida (producto del mercado) (patente estadounidense 3.547.620).



TABLA 1

Compuesto nº	Dosis de aplicación en kg AS/ha	Echinochloa	Setaria	Digitaria	Rottbeollia	Cyperus	Alopecurus	Iolium	Alfalfa	Remolacha azucarera	Algodón	Soja	Cebada	Trigo	Maiz
22	2	1	1	1	1	1	1	1	8	9	8	9	6	8	1
	1	1	1	1	1	1	1	2	9	9	8	9	8	8	1
	0.5	1	1	1	2	2	2	4	9	9	9	9	9	9	1
29	2	1	1	1	-	1	1	1	9	9	9	9	8	8	9
	1	1	1	1	-	2	1	2	9	9	9	9	9	9	9
	0.5	1	2	1	-	3	2	3	9	9	9	9	9	9	9
30	2	1	1	1	1	1	1	1	8	8	9	8	8	4	7
	1	1	1	1	1	1	1	1	8	9	9	9	9	8	8
	0.5	1	1	1	2	2	1	2	9	9	9	9	9	9	9
90	2	1	1	1	1	1	1	1	8	9	9	9	8	-	7
	1	1	1	1	2	1	1	1	8	9	9	9	9	-	9
	0.5	1	1	1	3	1	2	2	9	9	9	9	9	-	9
91	2	1	1	1	1	1	1	1	9	9	9	9	8	9	9
	1	1	1	1	1	1	2	1	9	9	9	9	9	9	9
	0.5	1	1	1	1	1	3	1	9	9	9	9	9	9	9



TABLA 1 (continuación)

Compuesto nº	Dosis de aplicación en kg AS/ha	Echinochloa	Setaria	Digitaria	Rottboellia	Cyperus	Alopecurus	Iolium	Alfalfa	Remolacha azucarera	Algodón	Soja	Cebada	Trigo	Maiz
98	2	1	1	1	1	1	1	-	9	9	9	9	9	8	7
	1	1	1	1	1	1	2	-	9	9	9	9	9	9	8
	0.5	1	1	1	2	3	-	-	9	9	9	9	9	9	9
92	2	1	1	1	1	1	-	1	8	9	9	9	9	9	9
	1	1	1	1	2	1	-	2	9	9	9	9	9	9	9
	0.5	1	1	1	2	1	-	3	9	9	9	9	9	9	9
99	2	1	1	1	1	1	-	1	9	9	9	9	8	9	9
	1	1	1	1	2	1	-	2	9	9	9	9	9	9	9
	0.5	1	1	1	3	2	-	3	9	9	9	9	9	9	9
33	2	1	1	1	1	1	1	1	7	9	8	9	7	5	9
	1	1	1	1	1	1	1	1	8	9	8	9	9	8	9
	0.5	1	1	1	3	1	4	1	9	9	9	9	9	9	9
A	2	1	1	1	7	1	2	3	7	7	8	8	4	3	8
	1	1	1	1	9	2	4	4	7	7	9	9	5	6	9
	0.5	1	3	1	9	5	6	4	9	9	9	9	7	9	9
B	2	1	1	1	4	-	2	2	8	5	9	8	4	3	9
	1	1	1	1	5	2	3	2	9	6	9	9	8	4	9
	0.5	1	2	1	7	-	4	4	9	7	9	9	9	9	9



- De los resultados comparativos se infiere que la selectividad de los compuestos de la presente invención respecto a combatir malas hierbas y respetar las plantas de cultivo es claramente mejor que los compuestos conocidos hasta ahora y comparables. En la zona de aplicación importante desde el punto de vista práctico de 1 kg de materia activa por hectárea, los compuestos comparativos A y B no poseen tolerancia satisfactoria sobre plantas de cultivo, mientras que otras malas hierbas importantes como *Alopecurus*, *Lolium* y *Rottboellia* se combaten deficientemente.

Ejemplo 4

Lucha de malas hierbas en el arroz

- En tiestos de arcilla con tierra de jardín se siembran por una parte arroz (*Oryza oryzoides*) y por otra parte malas hierbas. La solución de materia activa se preparó a partir de un polvo para rociado al 25% y se aplicó inmediatamente después de la siembra sobre la superficie de la tierra (dosis de la solución: 100 cc/m²). Los tiestos se mantuvieron en el invernadero a 24-27° y 70% de humedad relativa del aire. La elaboración se efectuó después de 28 días según el índice indicado en el ejemplo 3.

TABLA 2

25.	compuesto número	dosis de aplicación en kg de materia activa por hectárea	<i>Cyperus esculentus</i>	<i>Setaria italica</i>	<i>Echinochloa</i> c.g.	arroz
		2	1	1	1	7
	98	1	1	1	1	8
		0.5	1	1	1	9
30.		2	1	1	1	8
	99	1	1	1	1	8
		0.5	1	1	1	9



Ejemplo 5

Inhibición de desarrollo en gramíneas (procedimiento de post-emergencia)

5. En tiestos de materia sintética con mezcla de tierra-turba-arena se sembraron simientes de las gramíneas *Lolium perenne*, *Poa pratensis*, *Festuca ovina* y *Dactylis glomerata*. Después de tres semanas se recortaron las gramíneas emergidas hasta 4 cm sobre el suelo y 2 días después se roció con un caldo de rociado de la materia activa de la fórmula
10. I. La dosis de materia activa ascendió a 5 kg de substancia activa por hectárea. 14 días después de la aplicación se evaluó el desarrollo de las gramíneas según la escala lineal siguiente:
15. Punto 1 = fuerte inhibición (ningún desarrollo en el momento de la aplicación)
- Punto 9 = ninguna inhibición (desarrollo normal como controles sin tratar).

20. De las substancias ensayadas se determinaron con las siguientes condiciones de inhibición de desarrollo muy fuerte (puntos 1 a 3): números 29, 30, 33, 37, 41, 68, 71, 73, 78, 90, 95, 100, 102, 107 y 110.

25. La preparación de los agentes de este invento se realiza de manera ya conocida, por mezcla y molturación íntimas de las materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas y/o agentes de distribución apropiados, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Estas materias activas pueden hallarse y utilizarse en las formas de elaboración siguientes:



- Preparaciones sólidas: Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos;
5. Concentrados de materia activa dispersables en agua: polvos para aspersiones (polvos humectables), pastas y emulsiones;
10. Preparaciones líquidas: soluciones.
15. Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados) se mezclan las materias activas con materias de vehículo inertes. En calidad de materias de vehículo entran en consideración, por ejemplo, el caolín, el talco, el boh, el loes, la creta la piedra caliza, la calcita, el ataclay, la dolomita, la tierra fósil, el ácido silícico precipitado, los silicatos alcalino-térreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, materias sintéticas molidas, abonos (como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea), productos vegetales molidos (como
20. harina de cereales, harina de corteza de árbol, aserrín de
25. madera y harina de cáscara de nuez), polvo de celulosa, residuos de las extracciones vegetales, carbón activo, etc., separadamente o en mezcla entre sí.

El tamaño granular de las materias de vehículo ascien-
de para los polvos de aspersiones convenientemente hasta



aproximadamente 0,1 mm, para los agentes de espolvoreo aproximadamente de 0,075 a 0,2 mm y para los granulados a 0,2 mm o más.

5. Los concentrados de materia activa en las preparaciones sólidas asciende de 0,1 a 80%.

- A estas mezclas pueden agregarse además suplementos estabilizadores de la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y catiónicas, que mejoren, por ejemplo, la adherencia de las materias activas a las plantas y a las partes de los vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes). En calidad de adhesivos pueden entrar en consideración por ejemplo los siguientes: mezcla de oleina y cal; derivados de la celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa); éteres hidroxietilenglicólicos de mono- y dialquilfenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 ó 9 átomos de carbono en el radical alquílico; ácido ligninsulfónico y sus sales alcalinas y alcalino-térreas; éteres polietilenglicólicos ("carbowaxes"); ésteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la parte de alcohol graso; productos de condensación de óxido de etileno con óxido de propileno; polivinilpirrolidonas; alcoholes polivinílicos; productos de condensación de urea/formaldehído; y productos de latex.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse en agua hasta cualquier con-



centración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, eventuales aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes asciende de 5 a 80%.

5. Los polvos para aspersiones (povos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados.
10. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, las que se han mencionado antes para las preparaciones sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído; sales alcalinas, amónicas y alcalino-térreas del ácido ligninsulfónico; sulfonatos de alquilarilo; sales alcalinas y alcalino-térreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico; sulfatos de alcohol graso, como las sales de hoxadecanoles, heptadecanoles y octadecanles sulfatados y las sales de éteres poliglicólicos sulfatados, la sal sódica de la oleilmetiltaurida; los acetilenglicoles diterciarios,
15. el cloruro de dialquildilaurilamonio y las sales alcalinas y alcalino-térreas de ácido graso.
- 20.
- 25.

En calidad de agentes antiespumantes entran en consideración, por ejemplo, las siliconas.

Las materias activas se mezclan, muelen, criban y ho-



mogeneizan con los suplementos reseñados antes de manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebasa de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y, en las pastas, de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y

5. pastas se emplean agentes dispersantes como los que se han señalado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes están indicados, por ejemplo, los siguientes: los alcoholes, el benceno, los xilenos, el tolueno, el sulfóxido de dimetilo, las amidas N,N-dialquiladas, los N-óxidos de aminas, en especial, la trialquileminas, y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120° a 350°. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos e inertes respecto a las materias activas y no deben poseer un punto de inhibición bajo.
- 10.
- 15.

Los agentes de este invento pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa o varias de las materias activas de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes, agua o mezclas de disolventes orgánicos con agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse, solos o en mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas o aceites minerales. Las soluciones deben contener las materias activas en una zona de concentración de 1 a 20%. Estas soluciones pueden aplicarse o con ayuda de un gas impulsor (como spray) o con aspersiones especiales (como aerosol).

- 20.
- 25.

A los agentes descritos, según la invención, se pue-



den mezclar otras materias activas o agentes biocidas. Así los nuevos agentes pueden además de los compuestos citados de la fórmula general I contener por ejemplo insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos, nematocidas u otros herbicidas para ampliar el espectro de acción. Los agentes según la invención pueden además contener todavía abonos para plantas, microelementos, etc.

5. A continuación se describen formas de elaboración de las nuevas materias activas de la fórmula general I. Las partes significan partes en peso.

Granulado

Para preparar un granulado al 5% se empleen las materias siguientes:

15. 5 partes de materia activa de la fórmula I
0,25 partes de epiclorhidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
3,50 partes de polietilenglicol, y
91 partes de caolín (tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

20. Se mezcla la substancia activa con la epiclorhidrina, se disuelve la mezcla con 6 partes de acetona y luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora en vacío.

25. Polvo para aspersiones

Para la preparación de

- a) un polvo para aspersiones al 50%,
- b) un polvo para aspersiones al 25% y
- c) un polvo para aspersiones al 10%,



se emplean los ingredientes siguientes:

5. a) 50 partes de materia activa de la fórmula I, por ejemplo 2,3-dimetil-N-(1'-metoxiprop-2'-il)-N-cloroacetanilida,
- 5 partes de sulfonato dibutilnaftílico de sodio,
- 3 partes de condensado 3:3:1 de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehído,
- 20 partes de caolín,
- 22 partes de creta de champagne;
10. b) 25 partes de materia activa de la fórmula I,
- 5 partes de sal sódica de oleilmetiltaurida,
- 2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído,
- 0,5 partes de carboximetilcelulosa,
15. 5 partes de silicato neutro de potasio y aluminio,
- 62 partes de caolín;
- c) 10 partes de materia activa de la fórmula I,
- 3 partes de una mezcla de sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
20. 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído,
- 82 partes de caolín.

25. Las materias activas indicadas se vierten sobre las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele. Se obtiene polvo para aspersiones de humectabilidad y suspendabilidad excelentes. De tales polvos para aspersiones pueden obtenerse mediante dilución con agua suspensiones de cualquier concentración que se desee.



Pastas

Para la preparación de una pasta al 45% se utilizan las materias siguientes:

5. 30 - 50 partes de materia activa de la fórmula I,
5 partes de silicato aluminico de sodio,
14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de óxido de etileno,
10. 2 partes de aceite para husos,
10 partes de polietilenglicol,
38 -18 partes de agua.

Las materias activas se mezclan íntimamente y muelen en dispositivos apropiados para ello con las materias de adición. Se obtiene una pasta, de la que se puede preparar mediante dilución con agua suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrados emulgibles

20. Para preparar un concentrado emulgible al 20-30% se mezclan entre sí

- 20 - 30 partes de materia activa de la fórmula I,
5 partes de una mezcla de polioxietilo de nonilfnol y dodecilbencensulfonato de calcio,
35 partes de 3,5,5,-trimetil-2-ciclohexen-1-ona,
25. 40 - 30 partes de dimetilformamida.

De este concentrado, puede prepararse, por dilución con agua, emulsiones de cualquier concentración que se desee. Tales emulsiones son apropiadas para combatir malas hierbas en plantaciones de cultivo.



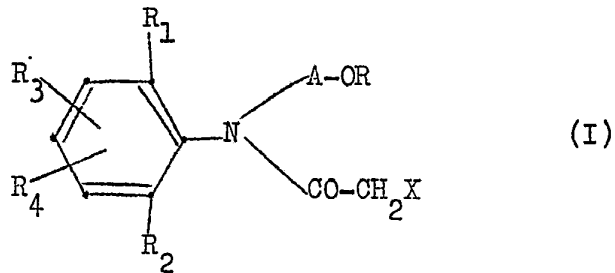
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 1757/73 del 7.2.73.

5.

1.- Procedimiento para la preparación haloacetanilidas N-sustituídas, de la fórmula I

10.



15.

en la que

R significa un radical de alquilo con 3 átomos de carbono a lo sumo, un radical de alqueni-
lo con 3 ó 4 átomos de carbono, un radical
de ciclopropilo o un radical de ciclopropil-
metilo,

20.

A significa una cadena de etileno insubstitui-
da o una cadena de etileno substituida una
vez mediante metilo o substituida una o dos
veces mediante metilo,

25.

R₁ significa hidrógeno o un radical de alquilo
con 4 átomos de carbono a lo sumo,

R₂ significa un radical de alquilo con 4 átomos
de carbono a lo sumo,

R₃ y R₄ significan, independientemente entre sí





6

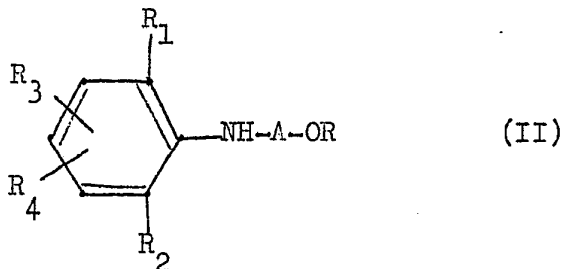
5.

y cada uno un substituyente en posición meta al grupo amino, es decir halógeno, ciano, alquilo, alquiltio o alcoxilo con en cada caso 3 átomos de carbono a lo sumo, halogenoalquilo con 1 ó 2 átomos de carbono y 1 a 3 átomos de halógeno, alcoxialquilo o alquiltioalquilo con 2 a 4 átomos de carbono, y uno de los substituyentes R_3 o R_4 también significa hidrógeno, y

10.

X. significa cloro o bromo, y que constituye la materia activa en agentes para influenciar el desarrollo vegetal caracterizado porque se hace reaccionar con un agente de haloacetilación una anilina N-substituida de la fórmula II

15.



20.

en la que

R, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y A tienen la significación indicada.

25.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de agente de haloacetilación se utilizan el anhídrido o haluro del ácido cloroacético o bien del ácido bromoacético.



6 FEB.



422953

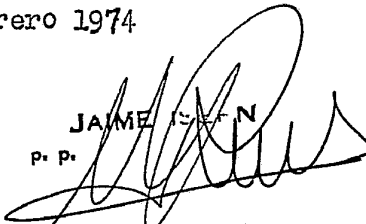
3.- Procedimiento para la preparación de halo-acetanilidas N-sustituidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 40 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 6 Febrero 1974

p.a.

JAIMÉ SAIN
P. P.

Firmador JOSE L. MORA

fm.

