

Int. Cl.: CO7C/ADIN

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

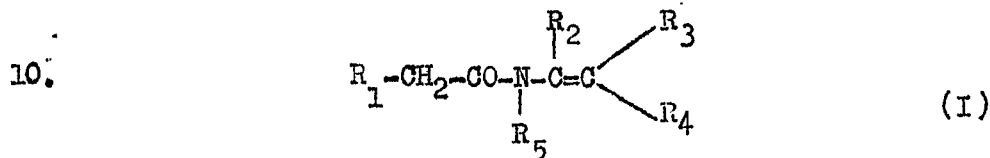
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS N-ALQUEN-
-(1)-IL-(1)-MONOHALOGENACETAMIDAS", a favor de la firma
suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a nuevas N-alquen-(1)-il-
-(1)-monohalogenacetamidas, al procedimiento para preparar-
las, al empleo de estos compuestos como materias de activi-
dad herbicida y como materias para influir en el crecimien-
to vegetal y asimismo a agentes herbicidas que contienen
como componente activo estas nuevas materias activas.

Las nuevas N-alquen-(1)-il-(1)-monohalogen-acetami-
das corresponden a la fórmula I:



En esta fórmula significan :

- R_1 cloro o bromo,
 R_2 un radical alquílico o cicloalquílico con 1 a 6 átomos de C en cada caso,
5. R_3 y R_4 cada uno hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 6 átomos de C o bien
 R_3 y R_4 juntos, también un miembro puente de anillo polimetilénico, con la condición de que la suma de los átomos de carbono en los radicales
10. R_2 , R_3 y R_4 debe importar de 1 a 8,
 R_5 un radical alquílico o alcoxilalquílico con un total de 6 átomos de C a lo sumo o un radical alquénilico con 1 a 4 átomos de C.

- Se han propuesto como herbicidas con aplicación
15. tanto antes como después de la brotación de las plantas una serie de halogenacetamidas N-mono- o respectivamente di-substituidas; véase la patente norteamericana nº 2.864,683; la patente norteamericana nº 3.586,496 y la memoria alemana nº 2.155,494. Misión de este invento es de -
20. desarrollar halogenacetamidas herbicidas que presentan amplio espectro de acción contra las malas hierbas, incluso especies de ellas muy resistentes, pero no perjudican las plantas útiles. Sorprendentemente, las nuevas monohalogenacetamidas insaturadas y N-disubstituidas a que se refiere
25. este invento tienen respecto a las halogenacetamidas conocidas como herbicidas propiedades herbicidas mucho mejores y se distinguen además por propiedades reguladoras del crecimiento vegetal. Así, las nuevas halogenacetamidas actúan inhibitoriamente sobre el crecimiento longitudinal

- de diversas monocotiledóneas y dicotiledóneas sin que sea posible advertir reducción del rendimiento de la cosecha en los cereales y las leguminosas, por ejemplo. Por otra parte, algunas de las halogenacetamidas de este invento
5. pueden actuar como antagonistas (en inglés, "safening agents" o "antídotes") respecto a ciertos herbicidas, como las fenilureas, las cloroacetanilidas, etc., en cultivos de plantas útiles como la soja y el maíz; es decir, influyen en diversas plantas de cultivo para que en éstas sea
10. posible el uso simultáneo de un herbicida que de otro modo sería perjudicial, pero ello sin perder la acción herbicida sobre la flora adventicia. En este aspecto alguna de las materias activas de la fórmula I manifiestan comportamiento semejante al de las dicloroacetamidas de la patente norteamericana núm. 3.867,444 (Stauffer), recién publicada.
15. Campo principal de aplicación de las materias activas de este invento es el uso como herbicidas, tanto antes como después de la brotación de las plantas, o sea bien sobre el campo sin sembrar o ya sembrado (preemergencia),
20. bien después de brotada la siembra (postemergencia). En postemergencia las nuevas materias activas pueden emplearse también como inhibidores del crecimiento para las hierbas, los cereales y las leguminosas. Algunas manifiestan también acción fungicida.
25. Para la aplicación a los cultivos de cereales y de leguminosas son aptas en particular las materias activas de la fórmula I en las que
- R_1 significa cloro o bromo,
- R_2 significa un radical alquílico con 1 a 4

átomos de carbono,

5. R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan cada uno hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 3 átomos de carbono, con la condición de que la suma de los átomos de carbono en los radicales

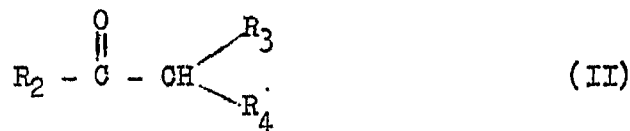
R_2 a R_4 ha de importar 2 a 8,

y

10. R_5 significa un radical alquílico de C_1-C_5 , un radical alcoxialquílico de C_2-C_6 o un radical alquenílico de C_3-C_4 .

15. Cabe destacar muy especialmente por su extraordinaria acción herbicida los compuestos de la fórmula I en los que R_1 significa cloro, R_2 significa un radical alquílico de C_1-C_4 , R_3 y R_4 significan cada uno hidrógeno o un radical alquílico de C_1-C_3 , la suma de los átomos de C en los radicales R_2 a R_4 importa 2 a 8 y R_5 significa un radical alcoxialquílico con un total de 2 a 6 átomos de carbono.

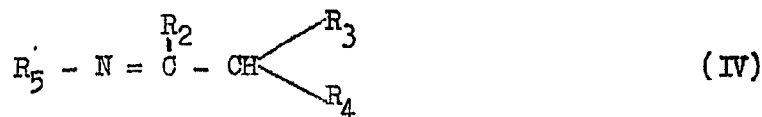
20. Las nuevas N-alquen(1)-il-(1)-halogenacetamidas de la fórmula I se obtienen convirtiendo una cetona de la fórmula II



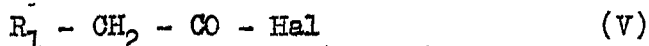
25. con una amina de la fórmula III



en una base de Schiff de la fórmula IV



y haciendo reaccionar ésta con un haluro de ácido haloacético de la fórmula V



en presencia de un agente aceptor de ácido.

5. En las fórmulas anteriores II a V, los símbolos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 tienen el mismo significado que se les asigna en la fórmula I, mientras que Hal, en la fórmula V, representa cloro o bromo.

10. En concepto de materias de partida de la fórmula II pueden emplearse las cetonas siguientes :

- acetona, metiletilcetona, metil-n-propil-cetona, metilisopropilcetona, etil-n-propilcetona, etilisopropilcetona, metil-tercibutilcetona, metil-n-butilcetona, metil-secubutilcetona, metil-isobutilcetona, diisopropilcetona, di-n-propilcetona, pinacolona, etil-isobutilcetona, 4,4-dimetil-2-pentanona, 2-heptanona, di-n-butilcetona, etil-n-pentilcetona, etil-isopentilcetona, secupentil-isopropilcetona, metil-hexilcetona, etil-vinilcetona, n-butil-n-propilcetona, etil-hexilcetona, metil-n-heptilcetona, metil-vinilcetona, metil-ciclopropilcetona, 5-metil-5-hexen-2-ona, n-propil-isopropilcetona, 3-metil-2-heptanona, isopropil-n-pentilcetona, diisobutilcetona, n-propil-isopentil-cetona, n-propil-n-pentilcetona, di-isobutilcetona, metil-ciclohexilcetona, etil-n-heptilcetona, n-propil-n-hexilcetona y metil-n-octilcetona.

En concepto de aminas de la fórmula III pueden

emplearse las siguientes :

5. metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, 2-metoxietilamina, secubutilamina, isobutilamina, n-butilamina, tercibutilamina, 2-etoxietilamina, 1-metil-2-metoxi-etilamina, 1-metil-2-etoxi-etilamina, isobutilamina, 2-isopropoxi-etilamina y n-hexilamina.

10. La reacción de una cetona de la fórmula II con una amina de la fórmula III se realiza en presencia de disolventes y/o diluentes inertes para los componentes de la reacción, y ello preferentemente en presencia de los que forman con el agua mezclas aceótropas. Entran en consideración: el benceno, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, la tetralina, el éter dialquílico y asimismo las cetonas de la fórmula II, las cuales se introducen entonces en exceso en la reacción.

15. En muchos casos puede ser aconsejable añadir a la mezcla reaccional suplementos que favorezcan el doblamiento de agua. Con las aminas de punto de ebullición bajo, se pasan éstas preferentemente por la solución hirviente de la cetona en uno de los disolventes anteriores hasta que se ha segregado la cantidad previamente calculada de agua. Con las cetonas y aminas estéricamente impedidas, puede ser ventajoso secar continuamente el disolvente mediante tamiz molecular.

20. La base de Schiff de la fórmula IV puede con frecuencia hacerse reaccionar, sin más purificación o sin aislarla, directamente con el haluro haloacético de la fórmula V. Este paso de la reacción se realiza, o bien en

25.

5. presencia de agentes aceptores de ácido (por ejemplo, de una amina terciaria, como la trialkilamina, la piridina u otra base piridínica, etc.), o bien excluyendo por calentamiento de la mezcla reaccional en presencia de dialquilamidas (como la dimetilformamida) el ácido halohídrico que se va originando. En calidad de disolventes o diluentes entran en cuenta los que se han reseñado antes.

10. Las temperaturas para la reacción pueden variar en un gran intervalo. Por lo general se actúa entre 20 y 150° C.

15. Impuesto por los métodos de preparación que se han descrito, cuando se empleen cetonas asimétricas como materias de partida puede ocurrir que la posición del enlace doble que se forma no sea inequívocamente comprobable; es decir, pueden originarse mezclas que además del compuesto deseado contengan todavía otra materia.

Los radicales R_3 y R_4 son cambiables entre sí. Así pues, en la diferenciación de R_3 y R_4 la tabla no se refiere a isómeros cis-trans específicos.

20. El ejemplo que sigue ilustra la preparación de una materia activa de la fórmula I conforme al invento. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO

25. En un aparato para reflujo con separador de agua se hierven 37,5 g de 2-metoxietilamina, 50 g de metiliso propilcetona y 2 g de sulfato amónico en unos 200 cc de benceno hasta que ya no se segrega más agua. Se obtiene así una solución bencénica bruta de la base de Schiff (punto de ebullición de la base pura: 65-70°/12 Torr),

que puede utilizarse a continuación directamente. Se instala esta solución, a temperatura de 5 a 10°, en una solución de 51 g de cloruro de cloroacetilo en 250 cc de tolueno seco. Se deja en agitación por unos 30 minutos antes de hacer fluir a la solución reaccional, a temperatura de 10 a 20°, 63 cc de trietilamina. Después de reposo por una noche, se agita con unos 500 cc de agua, se separa la capa orgánica, se la evapora y se destila el residuo dos veces en vacío.

10. La N-(1-isopropil-vinil)-N-2'-metoxietil-cloroacetamida tiene el punto de ebullición de 89 a 92°/0,005 Torr (51 g).

Por la vía descrita en este ejemplo se prepararon, con empleo de las cetonas, las aminas y los haluros haloacéticos respectivos, los compuestos siguientes :

15.

TABLA I

Compuestos con R₁ = Cl (cloro)

20.

Compués to nº	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Datos físicos p. eb. °C/Torr; n _D
1	C ₃ H ₇ (i)	H	H	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	89-92°/0,005
2	C ₃ H ₇ (n)	H	C ₂ H ₅	"	97-98°/0,005
3	C ₃ H ₇ (i)	CH ₃	CH ₃	"	96-103°/0,3
4	C ₂ H ₅	H	"	"	97-98°/0,08
5	CH ₃	H	"	"	90-92°/0,1
6	"	CH ₃	C ₂ H ₅	"	87°/0,13
7	C ₃ H ₇ (i)	H	CH ₃	"	98°/0,08
8	CH ₃	CH ₃	"	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	95°/0,02
9	"	H	C ₃ H ₅ (i)	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	95°/0,2

25.

TABLE I (Cont.)



	Com- pues to	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Datos físicos: p.eb.°C/Torr: n _D
5.	10	OH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	98°/0,35
	11	"	H	C ₃ H ₇ (n)	"	94°/0,07
	12	"	H	C ₄ H ₉ (t)	"	86°/0,06
	13	C ₄ H ₉ (i)	H	C ₃ H ₇ (i)	"	93°/0,003
	14	C ₄ H ₉ (t)	H	H	"	104°/0,4
10.	15	C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₄ H ₉ (sec)	110°/0,15
	16	OH ₃	H	H	C ₄ H ₉ (i)	75°/0,1
	17	C ₂ H ₅	H	C ₃ H ₇ (i)	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	97°/0,2
	18	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (i)	105°/0,2
	19	"	H	C ₄ H ₉ (n)	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	98°/0,07
15.	20	C ₃ H ₇ (i)	H	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	78-80°/0,1
	21	C ₃ H ₇ (n)	H	C ₂ H ₅	CH ₃	91-99°/0,22
	22	C ₂ H ₅	H	CH ₃	-CH(CH ₃)-CH ₂ -OCH ₃	93°/0,15
	23	"	H	H	C ₄ H ₉ (n)	96°/0,3
	24				CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	121-126°/0,08
20.	25	C ₃ H ₉ (n)	H	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCH ₃	91-101°/0,08
	26	C ₃ H ₇ (n)	H	"	C ₂ H ₅	93°/0,15
	27	C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₄ H ₉ (n)	95°/0,15
	28	C ₃ H ₇ (n)	H	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	110°/0,5
	29	CH ₃	H	C ₃ H ₇ (i)	C ₃ H ₇ (i)	90°/0,07
25.	30	"	H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	108°/0,2
	31	C ₂ H ₅	H	"	"	106-112°/0,2
	32	CH ₃	H	C ₃ H ₇ (i)	C ₄ H ₉ (n)	95°/0,08
	33	"	H	"	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	110°/0,15

TABLA I (Cont.)

Compu- esto	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	Datos físicos: p.eb.°C/Torr n _D
5.	34 C ₄ H ₉ (i)	H	C ₃ H ₇ (i)	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	116-120°/0,4
	35 OH ₃	H	C ₃ H ₇ (n)	"	127-130°/1
	36 C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₃ H ₇ (n)	95-100°/0,3
	37 "	H	"	C ₃ H ₇ (i)	107°/0,3
10.	38 C ₃ H ₇ (i)	OH ₃	"	C ₄ H ₉ (n)	n _D ²³ = 1,4850
	39 "	H	H	"	88-96°/0,033
	40 C ₂ H ₅	H	CH ₃	"	95°/0,15
	41 "	H	"	OH ₃	80-85°/0,2
	42 C ₃ H ₇ (i)	H	H	(CH ₂) ₃ -O-CH ₃	95-98°/0,02
	43 "	H	H	(CH ₂) ₃ -OC ₃ H ₇ (i)	114-116°/0,1
	44 "	H	H	(CH ₂) ₃ -OC ₂ H ₅	99-102°/0,1
	45 C ₂ H ₅	H	CH ₃	(CH ₂) ₃ -OC ₃ H ₇ (i)	115°/0,04
15.	46 C ₃ H ₇ (i)	H	H	(CH ₂) ₃ -OC ₃ H ₇ (i)	86-89°/0,1
	47 C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₄ H ₉ (n)	93°/0,013
	48 OH ₃	H	C ₆ H ₁₃ (n)	"	n _D ²⁴ = 1,4742
	49 "	H	C ₄ H ₉ (i)	"	112-115°/0,027
	50 C ₃ H ₇ (n)	H	C ₆ H ₁₃ (n)	"	141-145°/0,06
	51 OH ₃	H	C ₃ H ₇ (i)	CH ₃	85°/0,08
20.	52 C ₃ H ₇ (i)	OH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	112°/0,05
	53 C ₂ H ₅	H	"	(CH ₂) ₃ -OC ₂ H ₅	108-113°/0,05
	54 "	H	"	CH ₂ -CH ₂ -OC ₃ H ₇ (i)	95-99°/0,03
	55 OH ₃	H	C ₂ H ₅	"	98-103°/0,1
	56 C ₃ H ₇ (n)	H	CH ₃	"	103-108°/0,08
	57 C ₃ H ₇ (i)	H	"	"	95-100°/0,08
	58 "	H	H	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCH ₃	79-80°/0,02

TABLA I (CONT.)



	Com pues to	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Datos físicos: p.e.b.º C/Torr n _D
5.	59	OH ₃	H	C ₅ H ₁₁ (n)	C ₄ H ₉ (n)	122º/0,05
	60	C ₃ H ₇ (n)	H	C ₄ H ₉ (i)	"	127º/0,04
	61	"	H	C ₄ H ₉ (n)	"	127-131º/0,08
10.	62	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCH ₃	104-108º/0,15
	63	OH ₃	H	C ₃ H ₇ (i)	C ₄ H ₉ (sec)	104-108º/0,2
	64	C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅	70º/0,1
	65	OH ₃	H	C ₃ H ₇ (i)	"	90-95º/0,08
	66	C ₃ H ₇ (i)	OH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -OC ₃ H ₇ (i)	112-115º/0,08
	67	"	OH ₃	"	(CH ₂) ₃ -OC ₂ H ₅	121º/0,15
	68	C ₃ H ₇ (n)	H	C ₅ H ₁₁ (n)	CH ₂ -CH ₂ -OC ₃ H ₇ (i)	136º/0,06
15.	69	C ₃ H ₇ (i)	H	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	130º/0,1
	70	OH ₃	H	"	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCH ₃	83-86º/0,04
	71	C ₃ H ₇ (i)	OH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ -C ₂ H ₄ -OCH ₃	148-150º/0,15
	72	C ₆ H ₁₃ (n)	H	"	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	134-38º/0,3
	73	"	H	"	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	132º/0,02
20.	74		H	H	C ₄ H ₉ (n)	120º/0,03
	75	C ₂ H ₅	H	H	CH(CH ₃)-C ₄ H ₉ (i)	92º/0,075
	76	"	H	CH ₃	CH(CH ₃)-C ₄ H ₉ (i)	99-109º/0,2
	77	C ₃ H ₇ (n)	H	C ₄ H ₉ (n)	"	115º/0,1
25.	78	OH ₃	H	C ₆ H ₁₃ (n)	"	n _D ²³ = 1,4760
	79	C ₃ H ₇ (i)	H	H	"	n _D ²³ = 1,4842
	80	OH ₃	H	C ₅ H ₁₁ (n)	"	n _D ²³ = 1,4756
	81	C ₃ H ₇ (n)	H	C ₄ H ₉ (i)	"	n _D ²³ = 1,4780
	82		H	H	"	n _D ²³ = 1,4873

TABLA I (Cont.)


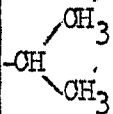
	Com- pues- to	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Datos físicos: p. eb. ° C/Torr n _D
5.	83		H	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	165°/1,2
	84	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	OH ₃	93°/0,05
	85	OH ₃	H	C ₄ H ₉ (i)	(H(CH ₃))-C ₄ H ₉ (i)	n _D ²³ = 1,4773
	86	C ₃ H ₇ (n)	H	C ₆ H ₁₃ (n)	"	aceite
10.	87	OH ₃	H	C ₄ H ₉ (t)	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	107°/0,4
	88	"	H	C ₃ H ₇ (n)	OH ₃	93°/0,35
	89	C ₃ H ₇ (i)	H	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	110-115°/0,15
	90	OH ₃	H	"	CH ₃	54°/0,015
	91	C ₃ H ₇ (i)	H	OH ₃	CH-CH-C ₂ H ₅ CH ₃ CH ₃	104-110°/0,12
15.	92	C ₂ H ₅	H	C ₄ H ₉ (n)	CH ₃	92°/0,1
	93	C ₆ H ₁₃	H	C ₂ H ₅	"	128°/0,5
	94	C ₃ H ₇ (n)	H	OH ₃	C ₃ H ₇ (i)	98°/0,2
	95	OH ₃	H	C ₂ H ₅	"	70°/0,1
20.	96	C ₄ H ₉ (i)	H	OH ₃	CH ₃	90°/0,15
	97	OH ₃	H	"	CH ₂ -OH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃	n _D ²⁵ : 1,4825
	98		OH ₃	"	"	n _D ²⁰ : 1,4820
25.	99	C ₂ H ₅	H	"	"	n _D ²⁰ : 1,4826
	100	OH ₃	OH ₃	"	"	n _D ²⁰ : 1,4804
	101	"	H	CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃	"	n _D ²⁰ : 1,4782

TABLE I (Cont.)


	Com- pues to	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Datos físicos p.eb. °C/Torr n _D
5.	102		H	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	n _D ²⁰ : 1,5027
	103	OH ₃	H	-(CH ₂) ₄ CH ₃	"	n _D ²⁰ : 1,4782
	104	"	H	-(CH ₂) ₅ CH ₃	"	n _D ²⁰ : 1,4762
10.	105	C ₃ H _{7-n}	H	-(CH ₂) ₅ CH ₃	"	n _D ²² : 1,4739
	106	"	H	-(CH ₂) ₃ CH ₃	"	n _D ²⁰ : 1,4771
15.	107	"	H	$-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	"	n _D ²⁰ : 1,4776
	108	OH ₃	H	C ₄ H ₉ (i)	CH ₃	
	109	"	H	"	C ₂ H ₅	
	110	"	H	"	C ₃ H ₇ (n)	
	111	"	H	"	C ₃ H ₇ (i)	
20.	112	"	H	"	CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃	
	113	"	H	"	C ₄ H ₉ (i)	
	114	"	H	"	C ₄ H ₉ (sec)	
	115	"	H	"	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	
	116	"	H	"	-CH-CH ₂ -OCH ₃	
25.	117	C ₂ H ₅	H	"	OH ₃ OH ₃	
	118	"	H	"	C ₂ H ₅	
	119	"	H	"	C ₃ H ₇ (n)	
	120	"	H	"	C ₃ H ₇ (i)	

TABLA I (Cont.)

Com- pues- to	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Datos físicos p. eb. °C/Torr n _D
121	C ₂ H ₅	H	C ₄ H ₉ (i)	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	
122	"	"	"	C ₄ H ₉ (n)	
123	"	"	"	C ₄ H ₉ (i)	
124	"	"	"	C ₄ H ₉ (sec)	
125	"	"	"	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	
126	"	"	"	-CH-CH ₂ -OCH ₃ CH ₃	

TABLA II

Compuestos con R₁ = Br (bromo)

Com- pues- to	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Datos físicos p. eb. °C/Torr n _D
127	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	118°/0,3
128	C ₃ H ₇ (i)	"	"	"	116°/0,03
129	C ₂ H ₅	H	H	C ₉ H ₉ (n)	88°/0,035
130	"	H	CH ₃	"	n _D ²³ = 1,4970
131	C ₃ H ₇ (i)	H	H	C ₄ H ₇ (n)	n _D ²³ = 1,4993
132	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (i)	"	98-105°/0,02
133	"	H	C ₃ H ₇ (i)	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	100-105°/0,4
134	C ₃ H ₇ (i)	H	CH ₃	C ₃ H ₇ (i)	86°/0,2
135	C ₂ H ₅	H	"	CH ₃	85°/0,1
136	C ₃ H ₇ (i)	H	H	(CH ₂) ₃ -OCH ₃	103°-107°/0,02
137	C ₂ H ₅	H	CH ₃	(CH ₂) ₃ -OC ₃ H ₇ (i)	110°/0,01
138	CH ₃	CH ₃	"	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	97°/0,07
139	C ₃ H ₇ (i)	"	"	C ₄ H ₉ (n)	aceite

TABLA II (Cont.)

Com- pues- to	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Datos físicos p. eb. °C/Torr n _D
140	C ₃ H ₇ (n)	H	C ₆ H ₁₃ (n)	C ₄ H ₉ (n)	138°/0,07
141	C ₂ H ₅	H	OH ₃	(CH ₂) ₃ -OC ₂ H ₅	108-111°/0,03
142	CH ₃	H	C ₃ H ₇ (i)	CH ₃	90°/0,12
143	C ₃ H ₇ (n)	H	C ₄ H ₉ (i)	C ₄ H ₉ (n)	n _D ²¹ = 1,4891
144	"	H	C ₄ H ₉ (n)	"	aceite
145	C ₂ H ₅	H	CH ₃	OH(CH ₃)C ₄ H ₉ (i)	"

Inhibición del crecimiento en las hierbas.

(Aplicación después de la brotación de las plantas = postemergencia)

15. En macetas de plástico con mezcla de tierra, turba y arena se sembraron semillas de las especies herbáceas Lolium perenne, Poa pratensis, Festuca ovina y Dactylis glomerata. Al cabo de 3 y 4 semanas se cortaron hasta 4 cm por encima del suelo las hierbas brotadas y 2 días después del segundo corte se las roció con caldos acuosos de aspersion de la materia activa. La cantidad de materia activa fué de 5 kg de substancia activa por hectárea. A los 14 días de la aplicación, se evaluó el crecimiento de las hierbas según la escala lineal de notas siguiente :

20. Nota 1 : inhibición intensa, ningún crecimiento desde el momento de la aplicación

25. Nota 9 : ninguna inhibición, crecimiento como el de los testigos.

En este ensayo, los compuestos de la fórmula I, y especialmente

- la N-[1-isopropil-propen-(1)-il-(1)]-
-N-2'-metoxietil-cloroacetamida,
la N-[1-metil-propen-(1)-il-(1)]-N-2'-
-metoxietil-cloroacetamida,
5. la N-[1-etil-buten-(1)-il-(1)]-N-2'-me
toxietil-cloroacetamida,
la N-(1-isopropil-vinil)-N-2'-metoxi-
-etil-cloroacetamida,
la N-[1-isopropil-2-metil-propen-(1)-
-il-(1)]-N-2'-metoxietil-cloroace-
10. tamida y
la N-[1-n-propil-propen-(1)-il-(1)]-N-
-2'-metoxietil-cloroacetamida,

muestran extraordinaria inhibición del crecimiento en es-
15. tas especies herbáceas.

Acción herbicida con la aplicación de las materias acti-
vas antes de la brotación de las plantas (preemergencia).

Inmediatamente después de la siembra de las
plantas de experimentación se trata la superficie de la
20. tierra con una suspensión acuosa de las materias activas
obtenidas a partir de polvos para aspersiones al 25%. La
cantidad aplicada se elige para que corresponda a 16 kg y
4 kg por hectárea. Las cubetas sembradas se mantienen en
el invernadero a 22-25° C y 50-70% de humedad relativa
25. del aire.

Se utilizan como plantas de ensayo :

Avena sativa	Sinapis alba
Setaria italica	Stellaria media

A los 20 días de la aplicación de las materias

activas, se evalúa el ensayo.

La calificación se efectúa con el índice de 9 notas siguiente:

- 1 = plantas extintas
- 5. 2-4 = grados intermedios de afectación (más del 50% - daños irreversibles)
- 5-8 = grados intermedios de afectación (menos del 50% - daños reversibles)
- 9 = plantas indemnes (testigos).

10. También en esta prueba mostraron las materias activas de este invento resultados extraordinarios, particularmente los compuestos nº 1, 3, 8 y 22 de la tabla. Acción herbicida con la aplicación de las materias activas después de la brotación de las plantas (postemergencia).

15. Se tratan las plantas de ensayo, en el estadio de 2 a 4 hojas, con suspensiones acuosas de las materias activas, obtenidas a partir de concentrados de emulsión al 25 %. La cantidad aplicada corresponde a 4 kg de materia activa por hectárea.

20. Se utilizan como plantas de ensayo :

Avena sativa	Sinapsis alba
Setaria italica	Stellaria media
Lolium perenne	Gossypium hirsutum
Solanum lycopersicum	Phaseolus vulgaris

25. Después del tratamiento se mantienen las plantas en el invernadero durante 14 días, en condiciones normales.

La calificación se efectúa según este índice de 9 notas :

- 1 = plantas extintas
- 2-4 = grados intermedios de afectación (más del 50% - daños irreversibles)
- 5-8 = grados intermedios de afectación (menos del 50% - daños reversibles)
- 9 = plantas indemnes (testigos),

10. En estos ensayos, los compuestos de la fórmula I, y en especial la N-[1-isopropil-2-metil-propen-(1)-il-(1)]-N-2'-metoxietil-cloroacetamida, mostraron muy buena acción contra las malas hierbas, mientras que las plantas de cultivo no presentaron ningún detrimento. Acción igualmente buena se consiguió con los compuestos nº 1 y 33 de la tabla.

15. Las materias activas de este invento son notablemente superiores por la acción al producto comercial N,N-dialil-cloroacetamida ("Randox"), constitucionalmente afín, dado a conocer por la patente norteamericana núm. 2.864,683.

20. La preparación de agentes conformes a este invento se efectúa de manera conocida por mezcla y molturación íntimas de materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes y disolventes inertes para las materias activas. Las materias activas pueden hallarse y usarse en las formas de presentación siguientes:

- preparaciones sólidas : agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de

impregnación y granulados
homogéneos;

- concentrados de materia
activa dispersables en
agua :

polvos para aspersiones (polvos humectables), pasta, emulsiones;

- preparaciones líquidas: soluciones.

10.

Para preparar las formas de presentación sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento y granulados) se mezclan las materias activas con materias de vehículo sólidas. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol, el

15.

loes, la creta, la piedra caliza, la arenisca calcárea, el ataclay, la dolomita, la tierra fósil, el ácido silícico precipitado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y micas), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio,

20.

los plásticos molidos, abonos (como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea), productos vegetales molidos (como la harina de cereales, la harina de corteza de árbol, la harina de madera, la harina de cáscara de nuez y el polvo de celulosa), residuos de

25.

extracciones vegetales, carbón activo, etc., cada uno de por sí o en mezclas entre sí.

El tamaño granular de las materias de vehículo es convenientemente para los agentes de espolvoreo de 0,1 mm aproximadamente a lo sumo; para los agentes de es-

parcimiento, de 0,075 mm a 0,2 mm aproximadamente; y para los granulados, de 0,2 mm o más.

Las concentraciones de materia activa en las formas de presentación sólidas oscilan por entre 0,5 y 80 %.

5. A estas mezclas pueden agregarse además suplementos que estabilicen la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas que, por ejemplo, mejoren la capacidad de 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 dispersabilidad (dispersantes). A título de adhesivos están indicados, por ejemplo, los siguientes: mezcla de oleína y cal, derivados de celulosa (metilcelulosa y carboximetilcelulosa), éteres hidroxietilenglicólicos de monoalquilfenoles y dialquilfenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8-9 átomos de carbono en el radical alquílico, el ácido ligninsulfónico, sus sales alcalinas y alcalinotérreas, éteres polietilenglicólicos (carbowaxes), éteres poliglicólicos de alcoholes grasos con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la porción de alcohol graso, productos de condensación de óxido de etileno, el óxido de propileno, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea y formaldehído y asimismo productos de látex.
- 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 con agua hasta cual -

quier concentración que se desee. Se componen de materia activa, material de vehículo, eventualmente suplementos estabilizadores de la materia activa, sustancias tensio-activas, antiespumantes y, eventualmente, disolventes. La
5. concentración de materia activa en estos agentes es de 5 a 80 %.

Los polvos para aspersiones (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y con materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. A título de materias de vehículo están indica-
10. das, por ejemplo, las que se han citado antes para las formas de presentación sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En
15. calidad de dispersantes pueden usarse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído, productos de condensación de la naftalina, o respectivamente de los ácidos naftalinsulfónicos, con fenol y formaldehído, sales
20. alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico, sulfonatos de alquilarilo, sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales del
25. éter glicólico sulfatado de alcohol graso, la sal sódica de la oleilmetiltaurida, acetilenglicoles diterciarios, el cloruro de dialquildilaaurilamonio y las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso.

En concepto de agentes antiespumantes entran

en cuenta las siliconas, por ejemplo.

Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los suplementos que se han reseñado de manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebase de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm, y

5. en las pastas, de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean agentes dispersantes como los que se han indicado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En concepto de disolventes están
10. indicados, por ejemplo, los siguientes: alcoholes, el benceno, los xilenos, el tolueno, el sulfóxido de dimetilo, amidas N,N-dialquiladas, N-óxidos de aminas, en particular trialquilaminas, y fracciones de aceite mineral hirvientes en el intervalo de 120° a 350°. Los disolventes
15. deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes para las materias activas y no combustibles con facilidad.

- Los agentes conformes a este invento pueden usarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o varias de las materias activas, de la
20. fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes, agua o mezclas de disolventes orgánicos con agua. A título 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
25. las materias activas en una escala de concentración de 1 a 20 %.

Estas soluciones pueden aplicarse con ayuda de un gas propulsor (como spray) o mediante pulverizadores

especiales (como aerosol).

5. A los agentes de este invento aquí descritos es posible agregar otras materias activas o agentes biocidas. Así, además de los compuestos de la fórmula general I que se han citado los nuevos agentes pueden contener, por ejemplo, otros herbicidas, lo mismo que fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas, para ensanchar el espectro de acción. Los agentes de este invento pueden además contener todavía abonos para las plantas, oligoelementos, etc.

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

Polvos para aspersiones

15. Para preparar

- a) un polvo para aspersiones al 40 %,
- b) un polvo para aspersiones al 25 % y
- c) un polvo para aspersiones al 10 %,

se emplean los ingredientes siguientes :

- 20. a) 40 partes de materia activa,
5 partes de ácido ligninsulfónico, sal sódica,
1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico,
sal sódica, y
54 partes de ácido silícico;
- 25. b) 25 partes de materia activa,
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
1,9 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
1,5 partes de dibutilnaftalinsulfonato sódico,

- 19,5 partes de ácido silícico,
19,5 partes de creta de Champagne,
28,1 partes de caolín;
5. c) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxi-etilen-
-etanol,
1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne
e hidroxietilcelulosa,
8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
10. 16,5 partes de kiesselgur y
46 partes de caolín;
- d) 10 partes de materia activa,
3 partes de mezcla de sales sódicas de sul-
fatos saturados de alcohol graso,
15. 5 partes de condensado de ácido naftalinsul-
fónico con formaldehído y
82 partes de caolín.

20. Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se muele en molinos y calandrias a propósito. Se obtienen polvos para aspersiones que se pueden diluir con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrados emulgibles

25. Para preparar
- a) un concentrado emulgible al 10 % y
b) un concentrado emulgible al 25 %
se emplean las materias siguientes :

5. a) 10 partes de materia activa,
3,4 partes de aceite vegetal epoxilado,
13,4 partes de un emulgente combinado constituido por éter poliglicólico de alcohol graso y sulfonato de alquilarilo, sal cálcica,
40 partes de dimetilformamida y
43,2 partes de xileno;
- b) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
10. 10 partes de una mezcla de sulfonato de alquilarilo y éter poliglicólico de alcohol graso,
5 partes de dimetilformamida y
57,5 partes de xileno.

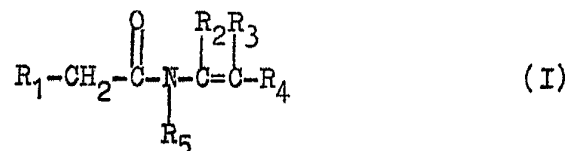
15. De tales concentrados pueden prepararse, por dilución con agua, emulsiones de cualquier concentración que se desee.

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 8388/74 del 19 de junio de 1974.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevas N-alquen-(1)-il-(1)-monohalogenacetamidas, de la fórmula I

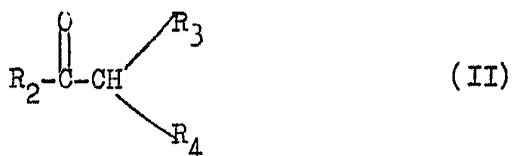
25.



en la que

R₁ significa cloro o bromo,

- R_2 significa un radical alquílico o cicloalquílico con 6 átomos de C a lo sumo en cada caso.,
 R_3 y R_4 significan cada uno hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 6 átomos de C
5. o bien
- R_3 y R_4 , juntos, constituyen también un miembro puente de anillo polimetilénico,
 rigiendo la condición de que la suma de los átomos de carbono en los radicales
10. R_2 , R_3 y R_4 ha de importar de 1 a 8,
 y
- R_5 significa un radical alquílico o alcoialquílico con un total de 6 átomos de C a lo sumo,
 o bien un radical alquénílico con 1 a 4 átomos
15. de C,
- que constituyen la materia activa en la formulación de agentes herbicidas y reguladores del crecimiento vegetal, especialmente aptos para combatir en preemergencia y post emergencia, las malas hierbas en los cultivos de plantas
20. útiles y para inhibir en postemergencia el crecimiento de las hierbas, los cereales y las leguminosas, caracterizado por convertirse una cetona de la fórmula II



25.

en la que

R_2 , R_3 y R_4 tienen el mismo significado que se les asigna en la fórmula I,
 con una amina de la fórmula III

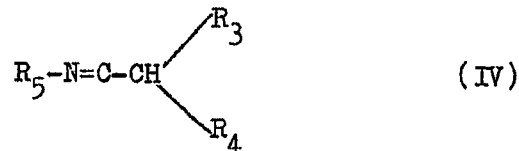


en la que

R_5 tiene el mismo significado que se le asigna en la fórmula I,

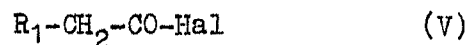
en una base de Schiff de la fórmula IV

5.



y hacerse reaccionar ésta con un haluro de ácido halogenacético de la fórmula V

10.



donde

R_1 tiene el mismo significado que se le asigna en la fórmula I y

Hal representa cloro o bromo,

15.

en presencia de un agente aceptor de ácido.

2.- Procedimiento para la preparación de nuevas N-alquen-(1)-il-(1)-monohalogenacetamidas.

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

20.

Madrid, a 18 junio 1975

P. a.

P. a.

JAIMÉ ISEBÉ

Firmado: JCSE L. MORR