

44 1 437

30 OCT. 1975

P.- 61.260

1660 E

Int. Cl.: C07C, A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de ROUSSEL-UCLAF

establecida en 35 Boulevard des Invalides, Paris 7^e

Francia

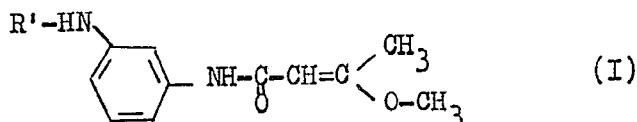
por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CROTONANILIDAS
SUSTITUIDAS"

Prioridad reivindicada: Francia, 3 de Octubre de 1.974

Nº 74-33321

El presente invento tiene como objeto la preparación de las crotonanilidas sustituidas de fórmula I:

5



10

en la cual R' representa o bien una agrupación $-\text{C}-\text{R}_1$ en la cual R₁ es un radical alcohilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, o bien una agrupación $-\text{C}-\text{O}-\text{R}_2$ en la cual R₂ es un radical alcohilo

15

que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, o bien una agrupación $-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{R}_4 \end{array}$ en la cual R₄ representa o bien un átomo de hidrógeno o un radical metilo o un radical metoxilo, o bien la agrupación $-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$

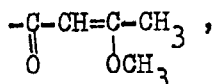
20

El invento tiene como objeto más particularmente la preparación de los compuestos de fórmula I en la cual R' representa R que es o bien una agrupación $-\text{C}-\text{R}_1$ en la cual R₁ es un radical alcohilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, o bien una agru-

25

pación $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_2$ en la cual R_2 es un radical alcoholo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, o bien una agrupación $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ en la cual R_3 es un radical me

5 tilo o un radical metoxilo, o bien la agrupación



- de los compuestos de fórmula I, en los cuales R^1 representa una agrupación $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ en la cual R_1 es un radical alcoholo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

10 - de los compuestos de fórmula I, en los cuales R^2 representa una agrupación $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ en la cual R_4 es un radical metilo o un radical metoxilo,

15 - y de los compuestos de fórmula I, en los cuales R^3 representa una agrupación $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}_2$ en la cual R_2 es un radical alcoholo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

20 En la fórmula I antedicha, R_1 y R_2 pueden representar especialmente un radical metilo, etilo, propilo lineal o ramificado, butilo lineal o ramificado, butilo lineal o ramificado, pentilo lineal o ramificado, hexilo lineal o ramificado.

25 Entre los compuestos de fórmula I se cita-

rán más particularmente los descritos en los ejemplos.

El invento tiene como objeto un procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula I, en los cuales R' = R tal como se define más arriba, siendo R diferente de la agrupación $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}}}$, caracte-

5 rizado porque se hace reaccionar la 3-metoxi-meta-nitro-crotonanilida con un agente reductor para obtener la 3-metoxi-meta-amino-crotonanilida, que se condensa con un compuesto de fórmula R-Cl, teniendo R el significado antes mencionado pero no pudiendo representar, no obstante, una agrupación $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}}}$.

10 El agente utilizado para efectuar la reducción de la 3-metoxi-meta-nitro-crotonanilida es especialmente hierro o estaño, en medio ácido. La reducción se efectúa en presencia de agua y en presencia de un disolvente orgánico tal como un alcohol.

15 La reacción del compuesto de fórmula R-Cl, con la 3-metoxi-meta-amino-crotonanilida se efectúa preferentemente en presencia de una base terciaria tal como piridina o trietilamina y en el seno de un disolvente orgánico tal como benceno, tolueno, tetrahidrofurano, éter o éter isopropílico.

20 La 3-metoxi-meta-nitro-crotonanilida, utilizada como compuesto de partida del procedimiento del

25

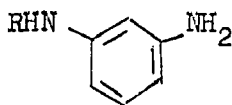
invento, se describe en la patente belga 805.281. La preparación de este compuesto se da a título indicativo en la parte experimental de esta memoria descriptiva.

5

El invento tiene igualmente como objeto un procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula I en los cuales $R' = R$ tal como se define más arriba, siendo R diferente de la agrupación $\begin{matrix} \text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{OCH}_3 \end{matrix}$, caracterizado porque se hace reaccionar dicetena con un

10

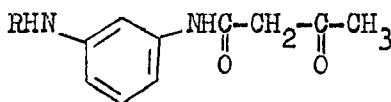
compuesto de fórmula II:



(II)

15

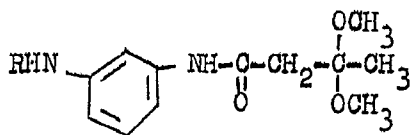
para obtener un compuesto de fórmula III:



(III)

20

que se condensa con ortoformiato de metilo, para obtener un compuesto de fórmula IV:



(IV)

25

que se descompone térmicamente para obtener el compuesto de fórmula I buscado.

5 La condensación de la dicetena con el compuesto de fórmula II se efectúa en el seno de un disolvente orgánico tal como benceno o tolueno.

La reacción del ortoformiato de metilo con el compuesto de fórmula III se efectúa preferentemente en presencia de un agente ácido tal como ácido sulfúrico o ácido para-toluenosulfónico.

10 La descomposición térmica del compuesto de fórmula IV se efectúa en medio neutro, en el seno de un disolvente orgánico tal como tolueno o xileno.

Esta descomposición se efectúa ventajosamente a una temperatura próxima a 140°C. Evidentemente, puede efectuarse a temperaturas inferiores o superiores a 140°C sin salirse del marco del invento.

15 La meta-aminoacetanilida se describe en Beilstein volumen 13, página 45.

20 La meta-aminopropionanilida se describe en la patente alemana 2.124.037. Según esta patente, puede ser preparada por reducción del derivado nitrado correspondiente.

25 La meta-aminovalerianilida no se describe en la bibliografía; puede ser preparada por reducción del derivado nitrado correspondiente. La preparación de este

compuesto está dada a título indicativo en la parte experimental.

5 Los otros compuestos de fórmula II pueden ser preparados de manera análoga por reducción de los derivados nitrados, que son obtenidos a su vez por acción del reactivo R-Cl sobre la meta-nitroanilina.

10 El invento tiene igualmente como objeto un procedimiento de preparación del compuesto de fórmula I, en el cual R' = R tal como se define más arriba, representando R una agrupación $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{OCH}_3 \end{array}$, es decir la meta-(3'-metoxicrotonilamino)-3-metoxi-crotonanilida, caracterizado porque se hace reaccionar dicetena con meta-fenilendiamina para obtener meta-(acetilacetamido)-acetilacetanilida, que se hace reaccionar con ortoformiato de metilo.

15 Las condiciones de trabajo, en las cuales se hacen reaccionar la dicetena y luego el ortoformiato de metilo, son análogas a las descritas para el procedimiento precedente.

20 El invento tiene como objeto, además, un procedimiento de preparación del compuesto de fórmula I, en el cual R' representa el grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{NHCH}_3 \end{array}$, es decir la meta-(N-metilureido)-3-metoxicrotonanilida, caracterizado porque se hace reaccionar la 3-metoxi-meta-amino-croto-

nanilida, tal como se obtiene más arriba, con el isocianato de metilo.

5 Este procedimiento se efectúa ventajosamente en el seno de un disolvente orgánico tal como benceno, tolueno, tetrahidrofurano, éter o éter isopropílico.

Los compuestos de fórmula I pueden presentarse en forma de isómeros E o de isómeros Z.

10 Los procedimientos precedentemente descritos conducen principalmente a la obtención de los isómeros E.

15 Los compuestos I están dotados de notables propiedades herbicidas que los hacen utilizables en agricultura para luchar contra malas hierbas. Las propiedades herbicidas de antes del brote y de después del brote pueden ser puestas en evidencia por ensayos sobre plantas representativas de las grandes familias botánicas tales como avena, trigo, cebada, maíz, agrostis, ballico, alopécuro, remolacha, quenopodio, crisantemo, cuajaleche, mostaza, acedera, y trébol.

20 Más adelante se dan datos acerca de estos ensayos.

Entre los compuestos de fórmula I, los que pertenecen a los grupos siguientes poseen una actividad particularmente elevada:

25 - los compuestos de fórmula I en los cuales R' representan

ta una agrupación $\begin{array}{c} \text{---C---R}_1 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ en la cual R_1 es un radical alcohilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;

5 - los compuestos de fórmula I en los cuales R' representa una agrupación $\begin{array}{c} \text{---C---N} \\ || \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{R}_4 \end{array}$; en la cual R_4 es un radical metilo o un radical metoxilo;

- los compuestos de fórmula I en los cuales R' representa una agrupación $\begin{array}{c} \text{---C---O---R}_2 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ en la cual R_2 es un radical alcohilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

10 Los compuestos de fórmula I pueden ser empleados para preparar composiciones herbicidas que contienen como materia activa al menos un compuesto de fórmula I al que, en caso deseado, se añaden uno o varios otros agentes pesticidas y uno o varios productos
15 que influyen sobre el crecimiento de las plantas.

Estas composiciones pueden presentarse en forma de polvos, granulados, suspensiones, emulsiones, soluciones que contienen especialmente, además de los principios activos, agentes tensioactivos, catiónicos, aniónicos o no iónicos, polvos inertes tales como talco, arcillas, silicatos, Kieselgur, etc., un vehículo tal como
20 agua, alcohol, hidrocarburos u otros disolventes orgánicos, un aceite mineral, animal o vegetal.

Dichas composiciones herbicidas contienen en
25 general de 10 a 80% en peso y, preferentemente, de 10 a

50% del peso de materia activa.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento pero sin conferirle ningún carácter limitativo.

Ejemplo 1: meta-(n-propiloxycarbonilamino)-3-metoxi-
5 -crotonanilida:

Etapa A: 3-metoxi-meta-nitro-crotonanilida:

Se mezclan 33 g de meta-nitroacetilacetanilida,
38,1 g de ortoformiato de metilo, 13 gotas de ácido sul-
fúrico de 36° Bé, se deja en reposo durante dieciseis
10 horas, se añaden 40 gotas de quinoleína, 150 cm³ de to-
lueno, se calienta a 130°C, destilando el metanol for-
mado, se filtra en caliente, se enfría, se aísla el pre-
cipitado formado por filtración con succión, se le re-
cristaliza en acetona, y se obtienen 24 g de 3-metoxi-
15 -meta-nitro-crotonanilida, punto de fusión 187°C.

Análisis: C₁₁ H₁₂ N₂ O₄

Calculado: C % 55,92 H % 5,12 N % 11,86

20 Encontrado: 56,1 5,2 11,7

Etapa B: 3-metoxi-meta-amino-crotonanilida:

Se mezclan 18,9 g de meta-nitro-3-metoxi-cro-
tonanilida, 64 cm³ de etanol al 95%, 16 cm³ de agua,
0,8 cm³ de ácido clorhídrico de 22° Bé, se añaden a 20°C
25 en quince minutos, 48 g de granalla de fundición, se agi

5 ta durante una hora y treinta minutos a 27°C, se lleva la temperatura interior a 60°, se deja que la temperatura vuelva a descender lentamente a 25°C, se filtra, se concentra hasta sequedad bajo presión reducida y se obtienen 13,6 g de 3-metoxi-meta-amino-crotonanilida, punto de fusión 132°C, que se puede recrystallizar en etanol, punto de fusión 132°C.

Etapa C : meta-(n-propiloxicarbonilamino)-3-metoxi-crotonanilida:

10 Se mezclan 41,2 g de meta-amino-3-metoxi-crotonanilida, 300 cm³ de tetrahydrofurano, 22,2 g de trietilamina, se introducen lentamente 27 g de cloroformiato de n-propilo, se agita durante dieciseis horas a 20°C, se elimina, por filtración, el precipitado formado, se
15 concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de cloruro de metileno y de acetona (8-2) y se obtienen 40 g de meta-(n-propiloxicarbonilamino)-3-metoxi-crotonanilida, punto de fusión 115°C
20 que se puede recrystallizar en cloroformo, punto de fusión 115°C.

Análisis: C₁₅ H₂₀ N₂ O₇

Calculado: C % 61,62 H % 6,89 N % 9,58

Encontrado: 61,3 6,9 9,3

25

Ejemplo 2: meta-(n-butoxicarbonilamino)-3-metoxi-crotonanilida:

5 Se mezclan 16,5 g de meta-amino-3-metoxi-crotonanilida, 320 cm³ de tetrahydrofurano, 8,9 g de trietilamina, se enfría a + 5°C, se introducen lentamente 12 g de cloroformiato de n-butilo, se agita durante dieciseis horas, se elimina el precipitado formado por filtración con succión, se elimina el tetrahydrofurano por destilación bajo presión reducida, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de cloruro de metileno y de acetona (8-2) y se obtienen 22 g de meta-(n-butoxicarbonilamino)-3-metoxi-crotonanilida, punto de fusión 100°C.

10 Análisis: C₁₆ H₂₂ N₂ O₄
15 Calculado: C % 62,72 H % 7,23 N % 9,14
Encontrado: 62,1 7,4 8,7

Ejemplo 3: meta-(N,N-dimetilureido)-3-metoxi-crotonanilida:

20 En una mezcla de 51,5 g de meta-amino-3-metoxi-crotonanilida, 500 cm³ de tetrahydrofurano y 30 g de trietilamina, se introducen 32,2 g de cloruro de dimetilcarbamoilo, se lleva a reflujo, se mantiene el reflujo durante dieciseis horas, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de cloruro de metileno y de acetona (8-2), se cromatografía

25

de nuevo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de benceno y de acetato de etilo (4-6) y se obtienen 22 g de meta-(N,N-dimetilureido)-3-metoxi-crotonanilida, punto de fusión 169°C que se puede recrystalizar en acetona, punto de fusión 169°C.

Análisis: C₁₄ H₁₉ N₄ O₃
Calculado: C % 60,63 H % 6,90 N % 15,15
Encontrado: 60,7 7,0 15,3

Ejemplo 4: meta-acetamido-3-metoxi-crotonanilida:

Etapa A: meta-acetamidoacetilacetanilida

En una solución de 35 g de meta-aminoacetanilida en 150 cm³ de benceno se introducen 20,1 g de dicetona, se agita durante una hora, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se añade acetona, se filtra, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se añade éter etílico, se aísla el precipitado formado por filtración con succión, se le lava, se le seca y se obtienen 50 g de meta-acetamidoacetilacetanilida, punto de fusión 107°C, que se utiliza tal como está para la etapa siguiente.

Etapa B: meta-acetamido-3-metoxi-crotonanilida:

Se disuelven 23,4 g de meta-acetamidoacetil-

acetanilida en 250 cm³ de metanol anhidro, se añaden 11,7 g de ortoformiato de metilo, se lleva a reflujo, se mantiene el reflujo durante tres horas, se enfría, se añaden 0,6 cm³ de quinoleína, se elimina el metanol por destilación bajo presión reducida, se añade tolueno, se calienta a 140°C durante una hora, destilando el azeótropo formado, se concentra hasta sequedad bajo presión reducida, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con acetato de etilo, y se obtienen 14,5 g de meta-acetamido-3-metoxi-crotonanilida, punto de fusión 167°C. que se puede recrystalizar en acetona, punto de fusión 167°C.

Análisis: C₁₃ H₁₆ N₂ O₃
Calculado: C % 62,88 H % 6,49 N % 11,28
Encontrado: 63,1 6,6 11,3

Ejemplo 5: meta-propionamido-3-metoxi-crotonanilida

Etapa A: meta-propionamidoacetilacetanilida:

En una solución de 82,1 g de meta-aminopropionanilida en 400 cm³ de benceno se introducen 42 g de dicetena, se agita durante cuatro horas y treinta minutos, se aísla el producto formado por filtración con succión, se le lava con benceno, luego con éter isopropílico, se seca y se obtienen 118 g de meta-propionamidoacetilacetanilida, punto de fusión 70°C, que se utiliza tal como está para la etapa siguiente.

Etapa B: meta-propionamido-3,3-dimetoxibutiranilida:

En 200 cm³ de metanol se introducen 111,6 g de meta-propionamidoacetilacetanilida, se añaden 2 g de ácido para-toluenosulfónico y 74 g de ortoformiato de metilo, se agita durante dieciseis horas a 20°C, se filtra, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida y se obtienen 110 g de meta-propionamido-3,3-dimetoxi-butiranilida, punto de fusión 115°C, utilizada tal como está para la etapa siguiente.

Etapa C: meta-propionamido-3-metoxi-crotonanilida:

Se disuelven 42,8 g de meta-propionamido-3,3-dimetoxibutiranilida en 500 cm³ de tolueno, se calienta a 140°C durante una hora, se deja en reposo durante setenta y dos horas, se elimina el tolueno por decantación, se añade acetona al residuo, se filtra, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de cloruro de metileno y acetona (8-2) y se obtienen 18 g de meta-propionamido-3-metoxi-crotonanilida, punto de fusión 155°C, que se puede recrystalizar en acetato de etilo, punto de fusión 155°C.

Análisis: C₁₄ H₁₈ N₂ O₃

Calculado: C % 64,10 H % 6,91 N % 10,68

Encontrado: 64,3 6,8 10,5

Ejemplo 6 : meta-valeramido-3-metoxi-crotonanilida

Etapa A: meta-valeramidoacetilacetanilida:

Se introducen 96 g de meta-aminovaleranilida en 400 cm³ de benceno, se añaden 42 g de dicetena, se
5 agita durante dieciseis horas a 20°C, se elimina el benceno por decantación, se recoge el residuo en benceno a reflujo, se trata con carbón activo, se filtra y después de tratamiento se obtiene la meta-valeramidoacetilacetanilida bruta, punto de fusión 90°C, que se re-
10 cristaliza en acetato de etilo para obtener 34 g de meta-valeramidoacetilacetanilida pura, punto de fusión 116°C.

Etapa B: meta-valeramido-3-metoxi-crotonanilida:

Se disuelven 27,6 g de meta-valeramidoacetilacetanilida en 50 cm³ de metanol, se añaden 16,5 g de
15 ortoformiato de metilo, se añaden 0,5 g de ácido para-toluenosulfónico, se agita durante setenta y dos horas a 20°C, se introducen 200 cm³ de tolueno y 1 cm³ de quinoleína, se calienta a 140°C durante una hora destilando el azeótropo formado, se elimina el tolueno por con-
20 centración bajo presión reducida, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de cloruro de metileno y acetona (8-2), y se obtienen 20 g de meta-valeramido-3-metoxi-crotonanilida, punto de fu-
25 sión 115°C, que se puede recrystalizar en acetato de eti-

lo, punto de fusión 116°C.

Análisis: C₁₆ H₂₂ N₂ O₃

Calculado: C % 66,17 H % 7,63 N % 9,65

Encontrado: 66,2 7,6 9,4

5

La meta-aminovalerianilida utilizada como compuesto de partida de la etapa A, puede ser preparada de la manera siguiente:

Etapa A: meta-nitrovalerianilida

10

En un litro de éter etílico se introducen 138 g de meta-nitroanilina, 111 g de trietilamina, se enfría a 0°C, se introducen, en el espacio de una hora aproximadamente, 132,6 g de cloruro de valerilo, se agita durante dieciseis horas a 20°C, se elimina por filtración el clorhidrato de trietilamina formado, se concentra el producto filtrado hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se disuelve el residuo en cloroformo, la solución cloroformica se lava con agua, se trata con carbón activo, se filtra, se seca, se concentra hasta

15

20

sequedad por destilación bajo presión reducida y se obtienen 219 g de meta-nitrovalerianilida bruta utilizada tal como está para la etapa siguiente, punto de fusión 65°C.

Etapa B: meta-aminovalerianilida

25

En una mezcla de 640 cm³ de etanol al 95%, 160 cm³ de agua y 8 cm³ de ácido clorhídrico de 22° Bé, se

introducen 177,6 g de meta-nitrovaleranolida, se lleva a reflujo, se introducen en el espacio de treinta minutos aproximadamente, con agitación, 480 g de granalla de fundición, se agita durante treinta minutos a reflujo, se filtra, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de cloruro de metileno y acetona (8-2) y se obtienen 151 g de meta-aminovaleranolida $n_D^{20} = 1,541$.

10 Ejemplo 7 : meta-(3'-metoxicrotonilamino)-3-metoxi-crotonanolida

Etapa A: meta-(acetilacetamido)-acetilacetanolida

15 En una solución de 108 g de meta-fenilendiamina en un litro de tetrahidrofurano se introducen lentamente 168 g de dicetena, se agita durante cinco horas a 20°C, se deja en reposo durante quince horas, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se añade metanol, se aísla el precipitado formado por filtración con succión, se le seca y se obtienen 180 g de meta-(acetilacetamido)-acetilacetanolida, punto de fusión 117°C.

20 Se puede cromatografiar el producto sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de cloruro de metileno y de acetona (6-4), punto de fusión 118°C.

25 Etapa B: meta-(3'-metoxicrotonilamino)-3-metoxi-crotonanolida:

Se mezclan 30 g de meta-(acetilacetamido)-
-acetilacetanilida, 30 g de ortoformiato de metilo,
100 cm³ de metanol y 1 g de ácido para-toluenosulfóni-
co, se agita a 20°C durante veinticuatro horas, se
5 añaden 2 cm³ de quinoleína, se concentra hasta sequedad
por destilación bajo presión reducida, se añade
tolueno y se lleva a 145°C con agitación, destilando el
azeótropo de tolueno-metanol formado. Se enfría, se se-
para el tolueno por decantación, se recoge con una mez-
10 cla de cloroformo y de acetona (8-2), se cromatografía
sobre gel de sílice en la misma mezcla y se obtienen 20
g de meta-(3'-metoxicrotonilamino)-3-metoxi-crotonanilida,
punto de fusión 196°C.

Análisis: C₁₆ H₂₀ N₂ O₄
15 Calculado: C % 63,14 H % 6,62
Encontrado: 63,1 6,7

Ejemplo 8: meta-(N-metil-N-metoxi-ureido)-3-metoxi-croto-
nanilida

En 250 cm³ de tetrahydrofurano se introducen
20 20,6 g de 3-metoxi-meta-amino-crotonanilida (descrita
en la etapa B del ejemplo 1), 11,1 g de trietilamina y
luego 13,5 g de cloruro de metil-metoxi-carbamóilo, se
agita durante 16 horas a 20°C, se elimina por filtración
el clorhidrato de trietilamina formado, se concentra has-
25 ta sequedad por destilación bajo presión reducida, se re-

coge el residuo con éter isopropílico, se le seca y se obtienen 29 g de meta-(N-metil-N-metoxiureido)-3-metoxi-crotonanilida, punto de fusión 140°C.

5 Una muestra es recristalizada en etanol. Punto de fusión 142°C.

Análisis: $C_{14}H_{19}N_3O_4$

Calculado: C% 57,32 H% 6,52 N% 14,32

Encontrado: 57,1 6,6 14,3

10

Ejemplo 9: meta-(N-metil-ureido)-3-metoxi-crotonanilida

En 250 cm³ de tetrahidrofurano se introducen 22,3 g de 3-metoxi-meta-amino-crotonanilida (descrita en la etapa B del ejemplo 1), 11,6 g de trietilamina y luego 26 cm³ de isocianato de metilo, se agita durante dieciseis horas, se aísla el precipitado formado por filtración con succión, se le lava con éter isopropílico y se obtienen 23 g de meta-(N-metil-ureido)-3-metoxi-crotonanilida. Punto de fusión = 166°C.

15

20

Una muestra es recristalizada en etanol. Punto de fusión 166°C.

Análisis: $C_{13}H_{17}N_3O_3$

Calculado: C% 59,30 H% 6,51 N% 15,95

Encontrado: 59,2 6,5 15,8

25

Ejemplo 10 : Composición herbicida que contiene meta-
-(n-propiloxicarbonilamino)-3-metoxi-cro-
tonanilida

Se efectúa una mezcla, en peso, de 25% de me
5 ta-(n-propiloxicarbonilamino)-3-metoxi-crotonanilida,
15% de ekapersol "S" (producto de condensación del
naftalenosulfonato de sodio), 0,5 % de brécolane NVA
(alcoholnaftalenosulfonato de sodio), 34,5% de zeosil
39 (sílice hidratada sintética, obtenida por precipi-
10 tación) y 25% de vercoryl "S" (caolín coloidal); y se
obtiene de este modo un polvo humectable.

Ejemplo 11 : Composición herbicida que contiene meta-
-(N-metil-ureido)-3-metoxi-crotonanilida

Se ha preparado una composición que contiene,
15 en peso, 15% de meta-(N-metil-ureido)-3-metoxi-crotona-
nilida, 6,4% de Atlox 4851 (triglicérido oxietilenado
combinado con un sulfonato, índice de acidez 1,5), 3,2 %
de Atlox 4855 (triglicérido oxietilenado combinado con
un sulfonato, índice de acidez 3) y 75,4% de xileno.

20 Estudio de las propiedades herbicidas para an-
tes del brote y para después del brote de la meta-(n-pro-
piloxicarbonilamino)-3-metoxicrotonanilida (compuesto A),
de la meta-(N,N-dimetilureido)-3-metoxi-crotonanilida
(compuesto B), de la meta-propionamido-3-metoxi-croton-
25 anilida (compuesto C), y de la meta-valeramido-3-metoxi-
-crotonanilida (compuesto D).

Los vegetales utilizados (trigo, cebada, maíz, avena, agrostis, ballico, alopécuro, remolacha, quenopio, crisantemo, cuajaleche, mostaza, acedera, trébol) son cultivados en cubetas de cultivo (23 x 14 x 4 cm) de
5 doble fondo y con riego desde abajo. Las especies son colocadas, a razón de 20 granos por especie, en líneas distanciadadas en 3 cm, en una cubeta única, y hay cuatro repeticiones para cada concentración. Las condiciones de cultivo son las siguientes: temperatura $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, humedad aproximadamente 60%, iluminación por tubo fluorescente (luz de día + blanco brillante) de seis horas a
10 veintidos horas, cada día. La mezcla de tierra utilizada está compuesta de 10 volúmenes de tierra franca, 10 volúmenes de arena de río y 2 volúmenes de turba.

15 Para los ensayos de antes del brote, el tratamiento se efectúa veinticuatro horas después de la siembra y el primer riego se efectúa por aspersión de manera tal que se arrastra una parte del producto al nivel de los granos.

20 Para los ensayos de después del brote, el tratamiento se efectúa después de veintiún días de cultivo, sobre las partes aéreas.

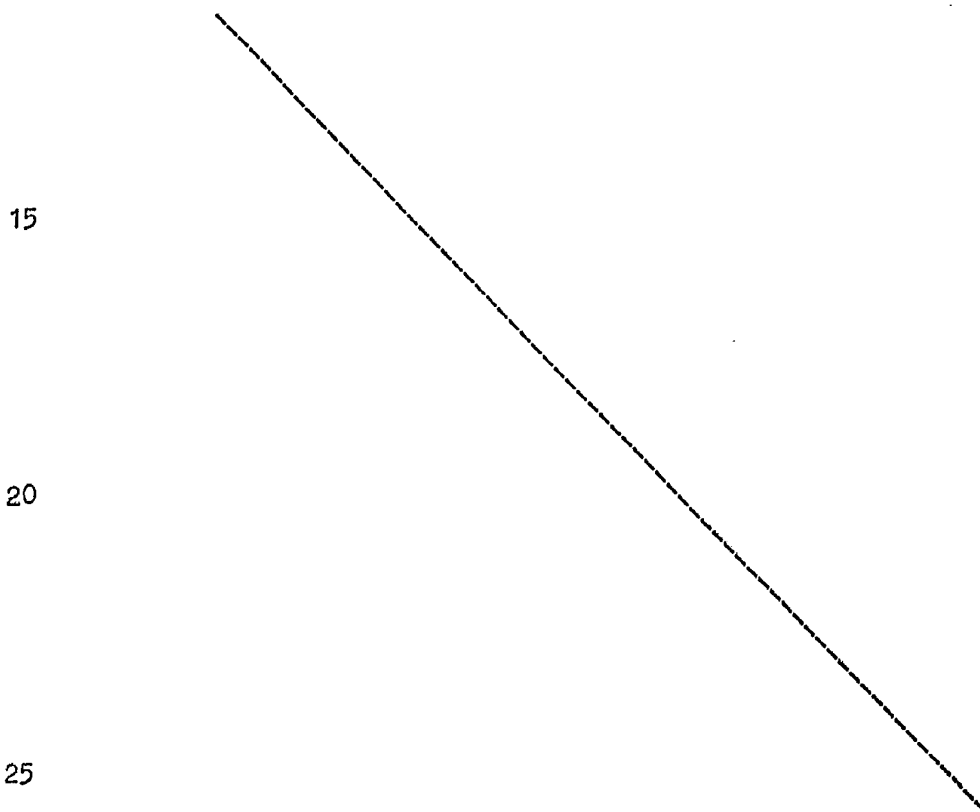
En los dos casos, el producto a estudiar es aplicado, en condiciones normalizadas, con ayuda de un
25 micropulverizador, en dosis de 5, 2,5, 1,25 y 0,625 kg/ha

y con una dilución correspondiente a 560 l/ha.

El control final se efectúa por pesada de las plantículas, 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.

Los resultados son expresados en porcentaje de reducción de la vegetación P :

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



Ensayos de después del brote
Compuesto A

| Dosis en kg/ha | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N |
|----------------|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|
| 5 | 40 | 31 | 70 | 39 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 |
| 2,5 | 21 | 47 | 45 | 22 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 |
| 1,25 | 0 | 0 | 20 | 21 | 100 | 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 |
| 0,625 | 0 | 0 | 0 | 0 | 73 | 0 | 40 | 100 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 |

Ensayos de antes del brote
Compuesto A

| Dosis en kg/ha | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N |
|----------------|----|----|---|----|-----|----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|
| 5 | 21 | 66 | 0 | 52 | 100 | 50 | 100 | 100 | 100 | 100 | 77 | 100 | 100 | 100 |
| 2,5 | 0 | 34 | 0 | 0 | 89 | 50 | 100 | 100 | 100 | 98 | 57 | 100 | 100 | 100 |
| 1,25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 25 | 76 | 100 | 94 | 30 | 100 | 100 | 100 |
| 0,625 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 71 | 100 | 73 | 30 | 100 | 85 | 91 |

A : trigo;
B : cebada;
C : maíz;
D : avena;
E : agrostis;
F : ballico;
G : alopecuro;
H : remolacha;
I : quenopodio;
J : crisantemo;
K : cua jalache;
L : mostaza;
M : acedera;
N : trébol

Ensayos de después del brote

Compuesto B

| Dosis en kg/ha | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N |
|----------------|---|---|---|---|-----|----|---|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 31 | 0 | 100 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 |
| 2,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 91 | 0 | 0 | 100 | 100 | 98 | | 100 | 74 | 100 |
| 1,25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 90 | | 100 | 45 | 100 |
| 0,625 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 91 | | 100 | 43 | 100 |

Ensayos de antes del brote

Compuesto B

| Dosis en kg/ha | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N |
|----------------|----|----|---|----|-----|----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|
| 5 | 38 | 37 | 0 | 57 | 100 | 83 | 100 | 100 | 100 | 100 | 87 | 100 | 100 | 100 |
| 2,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 50 | 100 | 83 | 75 | 20 | 100 | 84 | 100 |
| 1,25 | 0 | 0 | 0 | 38 | 88 | 0 | 0 | 50 | 44 | 42 | 0 | 80 | 0 | 88 |
| 0,625 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 58 | 0 | 0 |

Ensayos de después del brote

Compuesto D

| Dosis en kg/ha | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N |
|----------------|---|---|---|---|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 80 | 19 | 26 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 2,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 71 | 0 | 38 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1,25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 0,625 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 97 | 100 | 100 | 98 | 71 |

Ensayos de después del brote
Compuesto D

| Dosis en kg/ha | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N |
|----------------|---|---|---|---|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 69 | 15 | 75 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 2,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 62 | 0 | 40 | 100 | 100 | 100 | 89 | 100 | 100 | 100 |
| 1,25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 57 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 24 | 100 | 100 | 100 |
| 0,625 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 0 | 100 | 100 | 100 |

Conclusiones: Los compuestos ensayados presentan una excelente actividad herbicida de antes del brote y de después del brote. Además, estos compuestos presentan una buena selectividad frente a numerosos cultivos, especialmente frente a cereales, maíz y remolacha, lo cual permite considerar un desyerbado selectivo de estos cultivos.

5

Estudio de la actividad herbicida de la meta--(N-metil-N-metoxi-ureido)-3-metoxi-crotonanilida (compuesto E) y de la meta-(N-metil-ureido)-3-metoxi-crotonanilida (compuesto F).

10

Este estudio se efectúa de la misma manera que para los compuestos A, B, C y D.

15

El control final se efectúa por recuento de las plantículas veintidós días después del tratamiento para los ensayos de antes del brote y quince días después del tratamiento para los ensayos de después del brote.

20

Los resultados se expresan en porcentaje de mortalidad.

$$M = \frac{\text{Número de plantículas testigo} - \text{número de plantículas tomadas todavía vivas}}{\text{Número de plantículas testigo}} \times 100$$

25

Los resultados experimentales obtenidos son

indicados en las tablas siguientes:

Ensayos de después del brote
Compuesto E

| Plantas tratadas | Dosis | | | |
|-----------------------------------|---------|-----------|------------|------------|
| | 5 kg/ha | 2,5 kg/ha | 1,25 kg/ha | 0,625kg/ha |
| Triticum Sativum .. | 100 | 63 | 0 | 0 |
| Hordeum Spec | 100 | 68 | 0 | 0 |
| Zea Mays | 24 | 0 | 0 | 0 |
| Avena Sativa | 100 | 19 | 0 | 0 |
| Agrostis Tenuis ... | 100 | 100 | 100 | 0 |
| Iolium Perenne | 100 | 41 | 0 | 0 |
| Alopecurus Myosuroides | 100 | 100 | 21 | 22 |
| Beta Vulgaris | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Chenopodium Quinoa | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Chrysanthemum Coronarium | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Galium Aparine | 100 | 100 | 100 | 54 |
| Sinapis Alba | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Rumex Crispus | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Trifolium Praetense | 100 | 100 | 100 | 100 |

Ensayos de antes del brote

Compuesto E

| Plantas tratadas | Dosis | | | |
|-----------------------------------|---------|-----------|------------|-------------|
| | 5 kg/ha | 2,5 kg/ha | 1,25 kg/ha | 0,625 kg/ha |
| Triticum Sativum .. | 55 | 55 | 0 | 0 |
| Hordeum Spec | 69 | 31 | 0 | 0 |
| Zea Mays | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Avena Sativa | 100 | 100 | 0 | 0 |
| Agrostis Tenuis ... | 100 | 100 | 100 | 93 |
| Lolium Perenne | 100 | 100 | 39 | 0 |
| Alopecurus Myosuroides | 52 | 69 | 0 | 0 |
| Beta Vulgaris | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Chenopodium Quinoa | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Chrysanthemum Coronarium | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Galium Aparine | 82 | 91 | 78 | 60 |
| Sinapis Alba | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Rumex Crispus | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Trifolium Praetense | 100 | 100 | 100 | 100 |

Ensayos de después del brote

Compuesto F

| Plantas tratadas | Dosis | | | |
|---------------------------------|---------|-----------|------------|-------------|
| | 5 kg/ha | 2,5 kg/ha | 1,25 kg/ha | 0,625 kg/ha |
| Triticum Sativum . | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Hordeum Spec | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Zea Mays | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Avena Sativa | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Agrostis Tenuis .. | 100 | 89 | 73 | 0 |
| Lolium Perenne ... | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Alopecurus Myosuroides | 37 | 0 | 0 | 0 |
| Beta Vulgaris | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Chenopodium Quinoa | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Chrysanthemum Coronarum | 100 | 100 | 100 | 95 |
| Galium Aparine ... | 100 | 55 | 0 | 0 |
| Sinapis Alba | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Rumex Crispus | 100 | 100 | 71 | 33 |
| Trifolium Praetense ... | 100 | 100 | 100 | 71 |

Ensayos de antes del brote - Compuesto F -

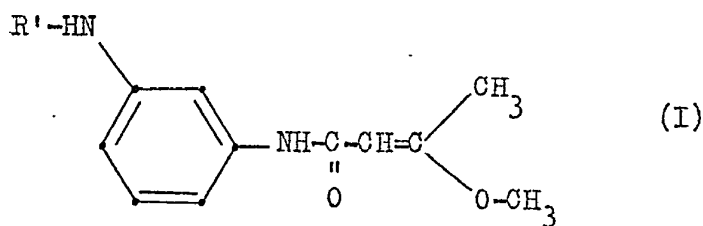
| Plantas tratadas | Dosis | | | |
|-----------------------------------|---------|-----------|------------|-------------|
| | 5 kg/ha | 2,5 kg/ha | 1,25 kg/ha | 0,625 kg/ha |
| Triticum Sativum .. | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Hordeum Spec | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Zea Mays | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Avena Sativa | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Agrostis Temuis ... | 100 | 100 | 93 | 54 |
| Lolium Perenne | 50 | 23 | 0 | 0 |
| Alopecurus Myosuroides | 38 | 40 | 33 | 44 |
| Beta Vulgaris | 100 | 46 | 42 | 0 |
| Chenopodium Quinoa | 100 | 47 | 41 | 43 |
| Chrysanthemum Coronarium | 100 | 75 | 0 | 0 |
| Galium Aparine | 76 | 0 | 0 | 0 |
| Sinapis Alba | 100 | 100 | 91 | 0 |
| Rumex Crispus | 100 | 0 | 0 | 0 |
| Trifolium Praetense | 100 | 60 | 0 | 0 |

Conclusión: Los ensayos precedentes muestran que en las dosis prácticas de utilización, los compuestos E y F destruyen las plantas adventicias y no atacan a las gramíneas cultivadas.

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de crotonilidas sustituidas de fórmula I:



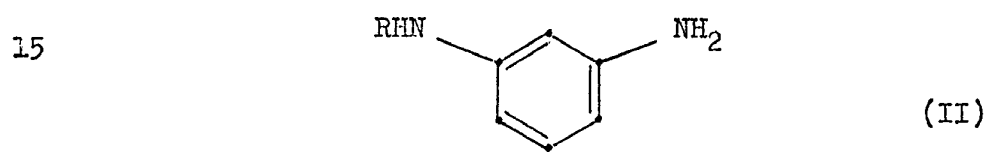
15 en la cual R' representa o bien una agrupación $\begin{matrix} -C-R_1 \\ || \\ O \end{matrix}$ en la cual R₁ es un radical alcohilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, o bien una agrupación $\begin{matrix} -C-O-R_2 \\ || \\ O \end{matrix}$ en la cual R₂ es un radical alcohilo que comprende de 1 a 6 áto-

20 mos de carbono, o bien una agrupación $\begin{matrix} -C-N \\ || \\ O \end{matrix}$ en la

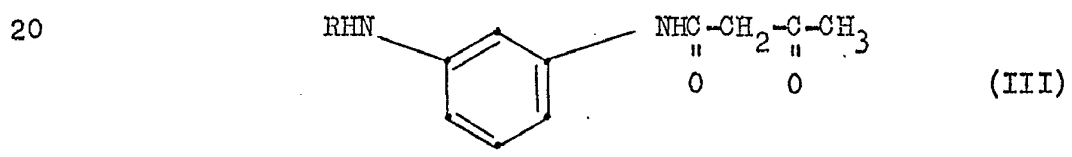
cual R₄ representa un átomo de hidrógeno, un radical meti-

25 lo, o un radical metoxilo, o bien la agrupación $\begin{matrix} -C-CH=C-CH_3 \\ || \quad | \\ O \quad OCH_3 \end{matrix}$

5 caracterizado porque para preparar compuestos de fórmula I
 en los cuales R' representa R, que es o bien una agrupación
 $\begin{matrix} -C-R_1 \\ || \\ O \end{matrix}$ en la cual R₁ es un radical alcoholo que comprende
 de 1 a 6 átomos de carbono, o bien una agrupación $\begin{matrix} -C-O-R_2 \\ || \\ O \end{matrix}$
 en la cual R₂ es un radical alcoholo que comprende de 1 a
 6 átomos de carbono, o bien una agrupación $\begin{matrix} -C-N < \begin{matrix} CH_3 \\ R_3 \end{matrix} \\ || \\ O \end{matrix}$ en
 la cual R₃ es un radical metilo o un radical metoxilo, o
 10 bien la agrupación $\begin{matrix} -C-CH=C-CH_3 \\ || \quad | \\ O \quad OCH_3 \end{matrix}$, siendo R diferente de la
 agrupación $\begin{matrix} -C-CH=C-CH_3 \\ || \quad | \\ O \quad OCH_3 \end{matrix}$, se hace reaccionar dicetena con un
 compuesto de fórmula II:

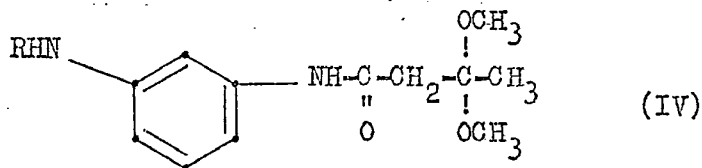


para obtener un compuesto de fórmula III:



que se condensa con ortoformiato de metilo, para obtener un compuesto de fórmula IV:

25



5

que se descompone térmicamente para obtener el compuesto de fórmula I buscado.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque R' representa una agrupación $\begin{matrix} \text{-C-R}_1 \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ en la cual R₁ es un radical alcoholo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

10

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque R' representa una agrupación

15

$\begin{matrix} | \\ \text{-C-N} \begin{matrix} \swarrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{R}_4 \end{matrix} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ en la cual R₄ es un radical metilo o un radical metoxilo.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque R' representa una agrupación $\begin{matrix} \text{-C-O-R}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ en la cual R₂ es un radical alcoholo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

20

5ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CROTO
NANILIDAS SUSTITUIDAS.

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

5

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23. FEB. 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder

