

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con la Ley de Patentes y con tenida de la Memoria de la invención.

20 DIC. 1978

NUMERO	466830
FECHA DE PRESENTACION	

A 1

Case K. 2375+K. 2423+K. 2505

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
20153 A/77	10 Febrero 1977	Italia
23809 A/77	20 Mayo de 1977	Italia
28817 A/77	20 Octubre 1977	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

42 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CLOROACETANILIDAS SUBSTITUIDAS"

71 SOLICITANTE (S)
MONTEDISON S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia)

72 INVENTOR (ES)
Roberto COLLE - Franco GOZZO - Giovanni CAMAGGI - Giorgio SIDDI

73 TITULAR (ES)
MONTEDISON S.p.A.

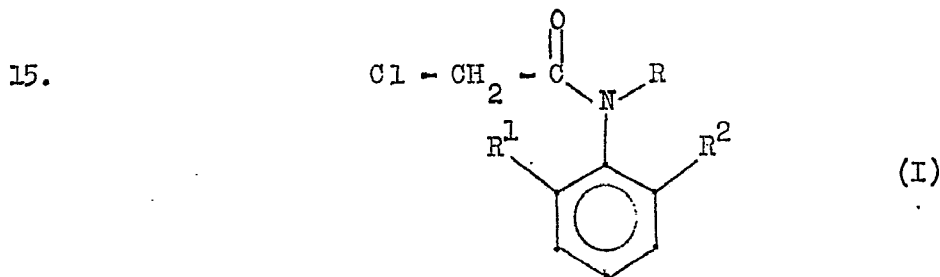
74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevas cloroacetanilidas. Mas particularmente se refiere a una nueva clase de cloroacetanilidas herbicidas que son poco tóxicas para el maiz y se refiere también a los métodos de preparación para obtener dichos herbicidas.

Este invento se refiere asimismo a las anilinas orto-alquenil-substituidas que son intermediarios en la síntesis de las cloroacetanilidas herbicidas antes citadas y se refiere también a los métodos de su obtención.

Las cloroacetanilidas herbicidas de la fórmula general:

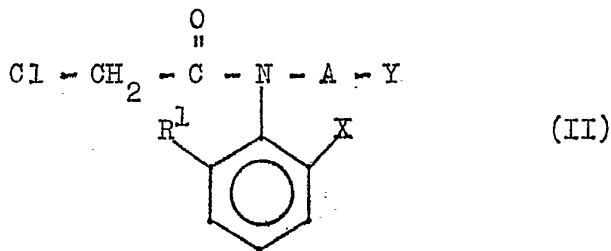


en donde R¹ y R² son grupos alquílicos, mientras que R tiene diferentes significados para diferenciar las diversas clases entre sí, se conocen, por ejemplo, por la patente italiana nº 762131 y por la patente estadounidense 3.403.994 a nombre de Monsanto Company o por la patente alemana nº 2.328.340 a nombre de CIBA Co., o aún por la patente estadounidense Nº 3.780.090 a nombre de Sumitomo Company.

Algunos de los productos relacionados con la fórmula general I se encuentran en el comercio, tal como, por ejemplo AIACHLOR (o Lasso) y BUTACHLOR

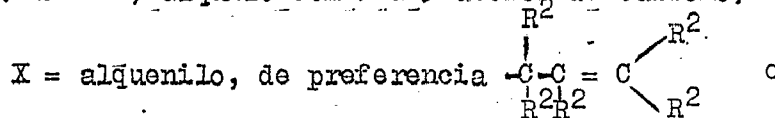
(o Machete) producidos por Monsanto.

5. Todos estos compuestos, si bien exhiben una considerable actividad herbicida, han resultado tóxicos para el maíz. Ahora se ha descubierto, y esto forma un objeto de este invento, que las cloroacetanilidas de la fórmula general (II):

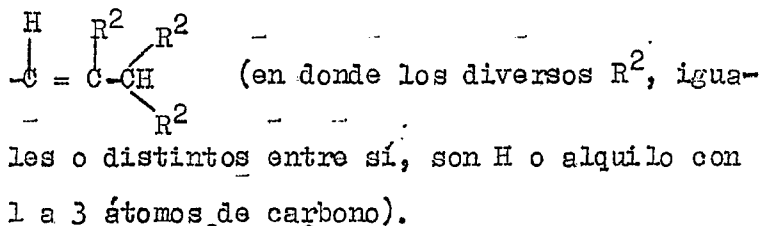


10.

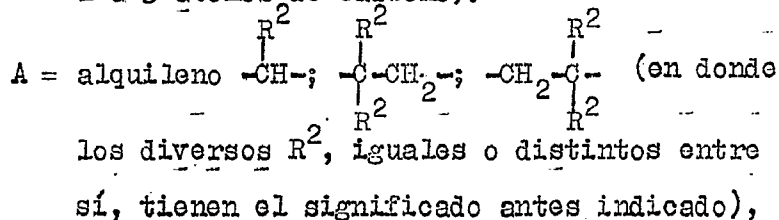
en donde: $R^1 = \text{H}$; alquilo con 1 a 5 átomos de carbono; X ;



15.



20.



25.

$Y =$ H; alquilo con 1 a 5 átomos de carbono; alquenoilo o alquinoilo con 2 a 5 átomos de carbono; fenilo; cicloalquilo; halógeno, grupo heterocíclico saturado o insaturado conteniendo de 1 a 3 heteroátomos; $-\text{OR}$; $-\text{SR}$; $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{O}}-\text{C}-\text{R}$;

$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{C}-\text{R} \\ | \\ \text{R} \end{matrix}$; $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{matrix}$; $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}(\text{R})_2 \end{matrix}$ (en donde $\text{R} = \text{H}$; al-

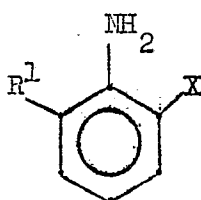
quilo; alqueniilo; alquinilo; cicloalquilo; fenilo; un grupo heterocíclico saturado o insaturado conteniendo de 1 a 3 hetero-átomos); CN,

5. están dotadas de actividad herbicida y al propio tiempo exhiben escasa toxicidad frente al maíz.

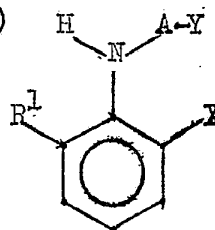
Los intermediarios para la síntesis de las cloroacetanilidas de la fórmula general (II) son las anilinas orto-substituidas de las fórmulas generales (III) y (IV):

10.

(III)



(IV)



15.

en donde: R^1 , X, A e Y tienen el mismo significado que el indicado en la fórmula general (II).

Algunas de las anilinas de las fórmulas generales III y IV pueden prepararse según métodos conocidos (véase, por ejemplo, "Helvetica Chimica Acta, 56, 1973, pág. 105; Journal of Organic Chemistry 22, 1957 - pág. 1418; Journal of American Chemical Society 83, 1961 -

20.

pág. 3319 y "Chimia" 30 (1), 1976, págs. 21-25), una etapa común constituida por una transposición alílica obtenida por la acción de cloruro de zinc sobre N(alqueniil)-anilina.

25.

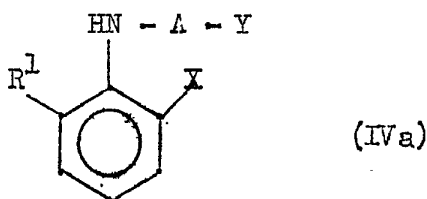
Durante el estudio de las cloroacetanilidas herbicidas se ha podido observar que muchas de las anilinas, orto-substituidas en 2 y 6, en donde por lo menos

un substituyente es un grupo alquénico, y que sirve como material de partida, no son conocidas ni se conoce un procedimiento general y al propio tiempo económico para su preparación.

5. Por ejemplo, eran desconocidas anteriormente la 2-etil-6-(2'-propenil)-anilina y la 2-etil-6-(1'-metil-2"-propenil)-anilina.

Así pues, el objeto de este invento son también las anilinas orto-substituidas de la fórmula general

10. IVa:



15. en donde:

R^1 = alquilo con 1 a 5 átomos de carbono; X y

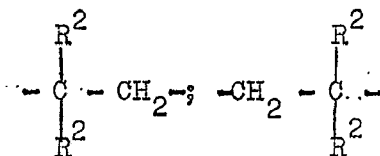
X = alquénilo de la fórmula $-\overset{\text{R}^2}{\underset{\text{R}^2}{\text{C}}}-\overset{\text{R}^2}{\text{C}}=\overset{\text{R}^2}{\text{C}}-\overset{\text{R}^2}{\text{C}}$

(siendo R^2 iguales o distintos entre sí y representando H o alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)

20.

A = alquileno, opcionalmente substituido, del tipo:

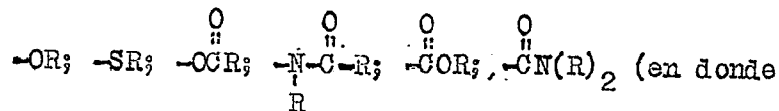
25.



(en donde R^2 tiene el significado antes indicado)

Y = H; alquilo con 1 a 5 átomos de carbono; alquénilo; alquinilo, fenilo; cicloalquilo; halógeno;

grupo heterocíclico saturado o insaturado;



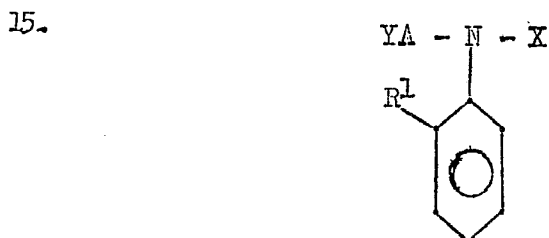
$R = H$; alquilo con 1 a 5 átomos de carbono;

alqueniilo o alquiniilo con 2 a 5 átomos de

5. carbono; cicloalquilo; fenilo; grupo heterocíclico saturado o insaturado conteniendo de 1 a 3 heteroátomos); CN ;

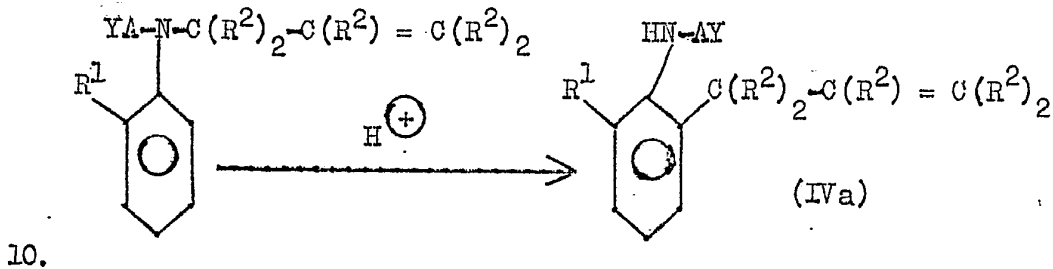
$A-Y$ juntos pueden ser $= H$ (en el caso de que R^1 sea distinto de metilo).

10. Otro objeto de este invento consiste en un procedimiento general y económicamente conveniente (barato) para la obtención de anilinas de la fórmula general IVa, que comprende tratar las anilinas N-sustituidas de la fórmula general:



20. [en donde X , A e Y tienen el mismo significado que el indicado en la fórmula general (IVa); R^1 , además del significado de la fórmula general, puede ser H y además A e Y juntos pueden ser H o pueden tener el mismo significado que X], en una solución acuosa con un ácido fuerte,
25. tal como un ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácidos halogenhídricos en cantidades equimoleculares con la anilina N-sustituida, para formar su sal, y calentar luego la sal así obtenida en una solución acuosa a $100^{\circ}-160^{\circ}C$ durante períodos de tiempo comprendidos entre 1 y 10 horas.

En el caso en donde R^1 es H, y AY es igual a X, se obtendrán anilinas 2,6-di-(2-alquencil)substituidas, mientras que en el caso en donde AY es distinto de H y de X, se obtendrán anilinas orto-di-substituidas con el grupo AY enlazado al nitrógeno:



Las anilinas de la fórmula general IVa pueden obtenerse también haciendo reaccionar anilinas orto-alquencil-substituidas de la fórmula general III con un Z-A-Y-haloderivado (Z=halógeno) en presencia de una base aceptora de (HZ) ácido halogenhídrico. (Esquema 1, reacción a).

15.

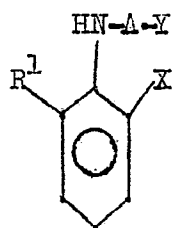
Se lava la mezcla reaccional con agua y luego se extrae con un disolvente de bajo punto de ebullición. Después de la deshidratación se somete el extracto a destilación para obtener el IVa intermedio.

20.

En calidad de haloderivado, Z-A-Y puede representar: un alquil-, alquencil-, alquencil-, un cicloalquil-, un heterocicloalquil-, alquilaminoalquil-, un cianoalquil-haluro o un alcoxialquil-, alquiltioalquil-haluro o también un haloacetato o un haloacetamida.

25.

Otro objeto de este invento consiste en la descripción de anilinas orto-1-alquencil substituidas de la fórmula general IVb:



(IVb)

5.

en donde:

A - Y = H; o

A = alquileo, ópcionalmente substituido, del

10.

tipo $\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ -C-CH_2 \\ | \\ R^2 \end{array}$; $-CH_2-\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ C- \\ | \\ R^2 \end{array}$ ($R^2=H, CH_3$);

Y = OR^3 en donde R^3 = alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,

R^1 = H; alquilo con 1 a 5 átomos de carbono; X

15.

X = 1-alquenilo de la fórmula: $\begin{array}{c} H \quad R^2 \\ | \quad | \\ -C=C-CH \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad R^2 \end{array}$

Las anilinas orto-1-alquenil substituidas son intermediarios útiles para la preparación de cloroacetanilidas herbicidas de la fórmula general II

20.

en donde X = $\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ -CH-C=CH \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad R^2 \end{array}$ ($R^2 = H, CH_3$).

El procedimiento de preparación de estas anilinas (que forma también un objeto de este invento) consiste en tratar las anilinas de la fórmula general

25.

IVa en donde X es un 2-alquenilo de la fórmula:

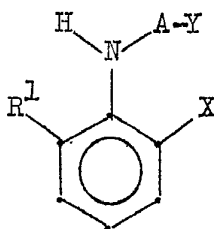
$\begin{array}{c} H \quad R^2 \\ | \quad | \\ -C-C=C \\ | \quad \quad | \\ H \quad \quad R^2 \end{array}$, en un medio alcohólico con un

exceso de álcali, a una temperatura comprendida entre 100 y 160°C y durante períodos de tiempo comprendidos entre 1 y 5 horas, siendo los productos de esta reacción las anilinas orto-alquénil-substituidas de la fórmula general IVb (Esquema 1, reacción b).

Las anilinas orto-alquénil-substituidas de la fórmula general IVa y IVb expuestas en la tabla 1 se preparan según uno de los métodos anteriormente expuestos.

10

TABLA 1



Com- pues- to	R ¹	X	A-Y	P.e. °C (mmHg)	IR-(cm ⁻¹) [±]	RMN [±] (δ, ppmR) ^{**}
A	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	H	128-(15)	3470, 3390 (√NH ₂) 1630 (√C=C) 998, 915 (√-CH=CH ₂)	3,6 (NH ₂); 1.25 (t) 2,5 (q) (C ₂ H ₅); 3,3 (m), 4.85-6.3 (m) (CH ₂ -CH-CH ₂); 6,5-7,1 (H aromá- ticos)
B	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	H			3,45 (NH ₂); 2,05 (s) (CH ₃)

TABLA 1 (Continuación)

Com- pues- to	R ¹	X	A-Y	P. e. 2C ₂ (mmHg)	IR-(cm ⁻¹) ^K	RMN ¹³ (δ, ppm) ^{KK}
C	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	H			3,45 (NH ₂); 1,3(d), 3,35(q), 4,7 - 6,1 (m) $\begin{array}{c} (\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
D	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	H			3;45 (NH ₂); 2,05 (s) 2(CH ₃) ₃
E	CH ₂ -CH-CH ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	H	90(05)	3450, 3380 (√ NH ₂) 1630, 1615 (√ C=C) 992-910 (√ CH=CH ₂)	
F	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	95-97 (0.1)	3400 (√NH) 1635, 1615 (√ C=C) 992-910 (√ -CH=CH ₂)	
G	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	88 (0.05)	3410 (NH) 1682; 1632, 1610, 1600 (C=C) 990, 908 (-CH=CH ₂)	

TABLA 1 (Continuación)

Com- pues- to	R ¹	X	A-Y	P. e. °C (mmHg)	IR-(cm ⁻¹)	RMN ^{xx} (δ, ppm) ^{xxx}
H	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	CH-CH ₂ -OCH ₃ CH ₃	90 (0,1)		1,2(d), 2,8-3,8 (m) 2,3(s) (NH-CH-CH ₂ -OCH ₃) CH ₃ 4,2-6,4 (m) (CH=CH ₂)
I	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	CH-CH ₂ -OCH ₃ CH ₃	105-107 (0,1)		1,2 (d), 2,8-3,8 (m), 2,3(s) (NH-CH-CH ₂ -OCH ₃); CH ₃ 4,2-6,4 (m) (CH=CH ₂); 2,7(q); 1,3(t) (C ₂ H ₅)
J	CH ₃	CH-CH-CH ₃	H	126-130 (20)	3470,3380 (ν NH ₂) 1615,965 (CH-CH-CH ₃)	1,8(d, J=6Hz) (CH ₃ vinílico) 3,4 (NH ₂) 2,0(s) (CH ₃ -Ø)
K	C ₂ H ₅	CH-CH-CH ₃	H	132-136 (20)	3470,3380 (ν NH ₂) 1615,965 (ν CH-CH-CH ₃)	1,8 (d, J=6Hz) (CH ₃ vinílico) 3,4 ³ (NH ₂); 2,7 (q), 1,3(t) (C ₂ H ₅ -Ø).
L	CH-CH-CH ₃	CH-CH-CH ₃	H	P.F.= 62-64°C	3430,3340, 3230(ν NH ₂) 1635,960 (ν CH-CH-CH ₃)	1,9 (d) (CH ₃ vinílico); ³ 3,76 (NH ₂).

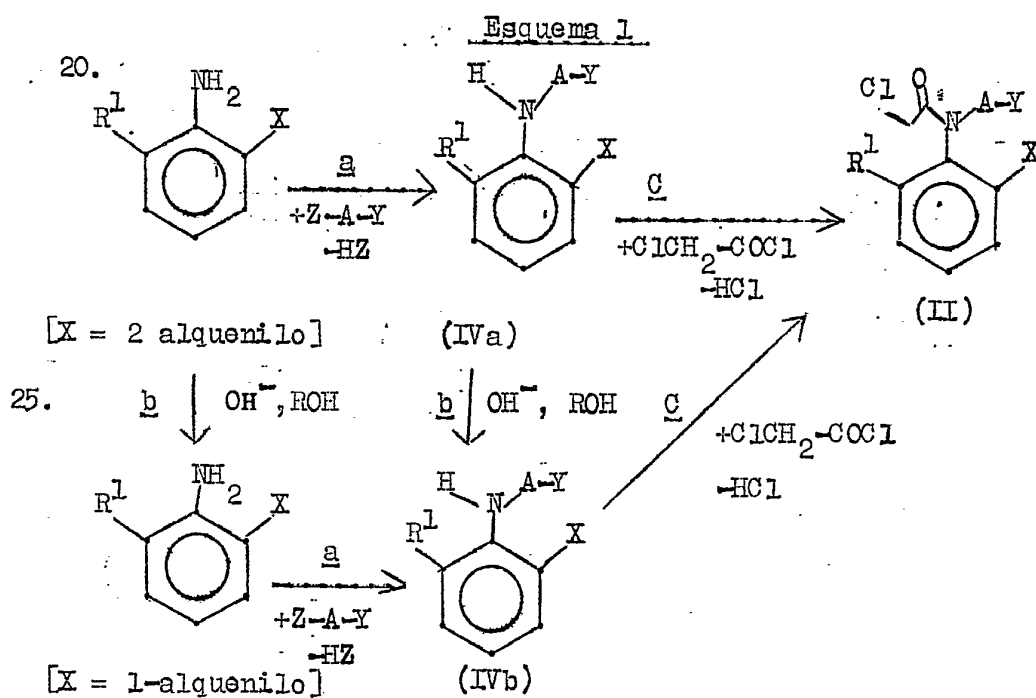
TABLA 1 (Continuación)

Com- pues- to	R ¹	X	A-Y	P.e. °C (mmHg)	IR-(cm ⁻¹) ^{**}	RMN ^{**} (δ, ppm) ^{***}
M	CH ₃	CH=CH-CH ₃	CH ₂ -CH ₂ OCH ₃	98-102 (0,1)	3380 (√ NH) 1590,980 (CH=CH-CH ₃) 1120 (√ C-O-C)	1,9 (d) (CH ₃ vinílico) 2,36 (s) (CH ₃ -O)

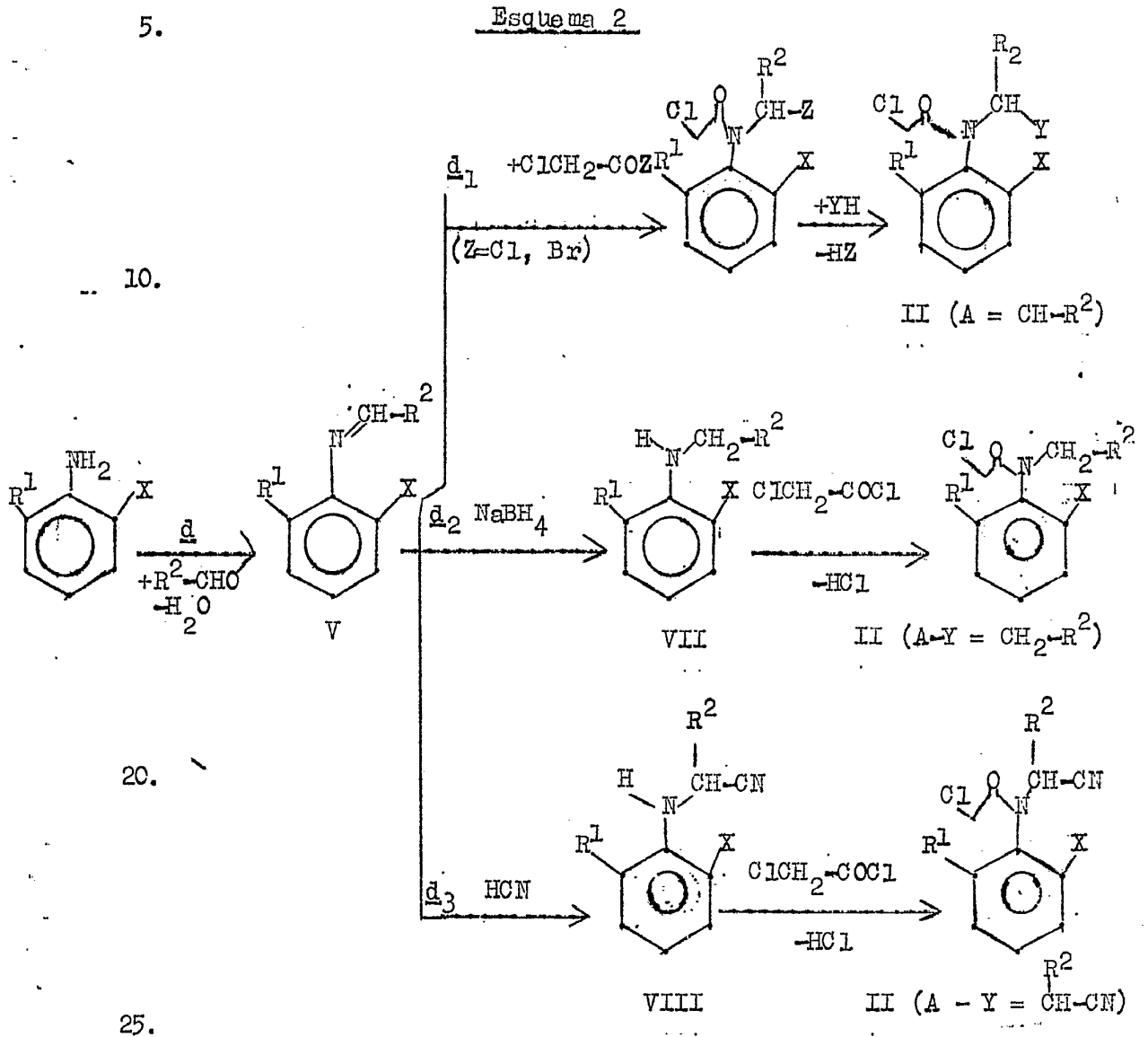
1 - ^{*} Solo se exponen los datos espectroscópicos mas repre-
10. sentativos

2 - ^{**}(s) singlete, (d) = doblete, (t) = triplete, (q) = cuar-
teto, (m) = multiplete.

15. Las cloroacetanilidas de la fórmula general II se preparan haciendo reaccionar anilinas de la fórmula ge-
neral IVa y IVb con cloruro de cloroacetilo en presencia
de una base aceptora de ácido halogenhídrico (Esquema 1,
reacción c).



Las cloroacetanilidas de la fórmula general II pueden prepararse también a partir de anilinas orto-alquenil-substituidas, siguiendo uno de los procedimientos sintéticamente resumidos en el esquema 2.



La primera reacción de la secuencia expuesta en el Esquema 2 (reacción d) se obtiene haciendo reaccionar una orto-alquenil anilina con un aldehído en un disolven-

te inerte, de preferencia en presencia de pequeñas cantidades de una solución metanólica de trietilamina, siendo el azaalqueno V el producto de la reacción.

Los compuestos de este invento se obtienen

5. a partir de azaalqueno V pasando a través de una de las etapas siguientes:

d₁ - Adición de un haluro de ácido cloroacético, para obtener intermediarios de tipo VI que pueden condensarse con alcoholes, tioles, aminas, ácidos carboxílicos (YH) para obtener los compuestos de la fórmula general II en donde A = -CHR².

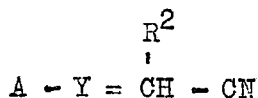
10.

d₂ - Hidrogenación del doble enlace C=N, con un reductor selectivo, tal como, por ejemplo boro-hidruro sódico, para obtener los intermediarios del tipo VII que, mediante condensación con cloruro de cloroaceto, ofrecen los compuestos de la fórmula general II en donde : A-Y=CH₂-R².

15.

d₃ - Adición de HCN, líquido o disuelto en un disolvente inerte, para obtener los intermediarios del tipo VIII que, mediante condensación con cloruro de cloroaceto, ofrecen los compuestos de la fórmula general II, en donde:

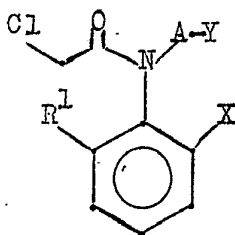
20.



25.

A partir de las anilinas orto-alquénil substituidas indicadas en la Tabla 1 y siguiendo uno de los procedimientos sintéticamente resumidos en los esquemas 1 y 2, se preparan las cloroacetanilidas expuestas en la Tabla 2.

TABLA 2




Com pues to	R¹	X	A-Y	P. e. (°C) (mmHg)	ANÁLISIS ELEMENTAL		
					C	H	N
					CAIC. HALLA DO	CAIC. HALLA DO	CAIC. HALLA DO
1	CH₃	CH₂-CH=CH₂	CH₂-O-CH₃	115° (0,5)	62,8 64,16	6,78 7,35	5,23 5,34
2	CH₃	CH₂-CH=CH₂	CH₂O-(CH₂)₃-CH₃	151-153° (0,1)	65,9 64,96	7,81 7,69	4,52 4,65
3	C₂H₅	CH₂-CH=CH₂	CH₂O-CH₃	142° (0,1)	63,94 63,89	7,15 7,24	4,97 5,04
4	C₂H₅	CH₂-CH=CH₂	CH₂O-(CH₂)₃-CH₃	160° (0,1)	66,76 63,21	8,09 7,52	4,32 4,46
5	C₂H₅	CH₂-CH=CH₂	CH₂O-CH(CH₃)₂	135-139° (0,03)	65,9 63,18	7,81 7,23	4,52 5,05
6	C₂H₅	CH₂-CH=CH₂	CH₂-C(=O)-OC₄H₉n	180-200° (0,4)	64,85 64,16	7,45 7,59	3,98 4,13
7	C₂H₅	CH₂-CH=CH₂	CH₂-C(=O)-O-CH(CH₃)₂	-	63,99 63,06	7,16 7,31	4,15 4,19
8	C₂H₅	CH₂-CH=CH₂	CH₂-C(=O)-OC₂H₅	-	63,05 64,0	6,85 6,6	4,32 4,43
9	CH₃	CH₂-CH=CH₂	CH₂-C(=O)-CH₃	162-165° (0,1)	60,91 60,58	6,13 6,22	4,73 5,1
10	C₂H₅	CH(CH₃)-CH=CH₂	CH₂-O-CH₃	150-155° (0,3)	64,97 63,93	7,5 7,2	4,73 4,9
11	C₂H₅	CH(CH₃)-CH=CH₂	CH₂-O-C₃H₇n	155-157° (0,1)			
12	C₂H₅	CH(CH₃)-CH-CH₂	CH₂-O-C₄H₉n	165-168° (0,2)	67,54 65,37	8,35 7,98	4,14 4,62
13	C₂H₅	CH(CH₃)-CH=CH₂	CH₂-O-CH₂- 	185-187° (0,04)	66,38 66,14	6,68 6,76	3,87 4,02

TABLA 2 (Continuación)

Compuesto	R ¹	X	A-Y	P. e. (°C) (mmHg)	ANÁLISIS ELEMENTAL					
					C		H		N	
					CAIC.	HALLA DO.	CAIC.	HALLA DO.	CAIC.	HALLA DO.
14	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	CH ₂ -CN	-	66,3	64,08	6,6	6,84	9,65	8,79
15	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	-		64,04	7,12	7,08	5,0	5,2
16	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	63,05	66,47	6,85	6,98	4,32	4,42
17	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	-	62,03	62,07	6,51	6,68	4,52	4,56
18	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-	63,99	69,49	7,16	7,43	4,15	3,97
19	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-	60,91	58,64	6,13	5,88	4,74	4,26
20	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -O-C ₃ H ₇ iso	-	64,96	65,29	7,5	7,52	4,73	5,06
21	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -O-C ₃ H ₇	-	64,96	66,39	7,5	7,53	4,73	4,77
22	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -O-CH ₃	-	65,41	65,56	6,86	6,89	4,77	5,06
23	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -O-C ₄ H ₉ n	-	67,94	67,66	7,80	7,63	4,17	4,38
24	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	-	64,96	65,06	7,5	7,4	4,73	4,85
25	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	-	64,96	63,18	7,5	7,29	4,73	4,8
26	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	-	65,9	66,1	7,81	8,05	4,52	4,7
27	CH ₃	CH-CH-CH ₃	CH ₂ OCH ₃	-	62,8	63,48	6,78	6,92	5,23	5,48
28	CH ₃	CH-CH-CH ₃	CH ₂ -O-CH(CH ₃) ₂	154(0,1)	64,96	67,47	7,5	7,85	4,73	4,96
29	CH ₃	CH-CH-CH ₃	CH ₂ -O-C ₄ H ₉	158-160 (0,1)	65,9	63,94	7,81	7,48	4,52	4,60

TABLA 2 (Continuación)

Com- pues- to	R'	X	A-Y	P. e. (°C) (mmHg)	ANALISIS ELEMENTAL					
					C		H		N	
					CAIC.	HALLA	CAIC.	HALLA	CAIC.	HALLA
30	C ₂ H ₅	CH=CH-CH ₃	CH ₂ OCH ₃	144-146 (0,05)	63,94	64,03	7,15	7,25	4,97	5,35
31	C ₂ H ₅	CH=CH-CH ₃	CH ₂ O-CH(CH ₃) ₂	159-161 (0,7)	65,90	66,75	7,81	7,83	4,52	5,1
32	C ₂ H ₅	CH=CH-CH ₃	CH ₂ O-C ₄ H ₉	160-163 (0,5)	66,8	64,17	8,11	7,7	4,32	4,73
33	CH ₃	CH=CH-CH ₃	CH ₂ OCH ₃	-	65,41	65,08	6,86	6,7	4,77	5,15
34	CH ₃	CH=CH-CH ₃	CH ₂ -CH ₂ OCH ₃	-	63,93	66,29	7,15	7,82	4,97	5,43
35	C ₂ H ₅	CH=CH-CH ₃	CH ₂ -CH ₂ OCH ₃	-	-	-	-	-	-	-
36	C ₂ H ₅	CH=CH-CH ₃	CH-CH ₂ OCH ₃	-	65,9	66,5	7,81	7,88	4,52	4,93
37	CH ₃	CH=CH-CH ₃	CH ₂ -COOC ₂ H ₅	-	62,03	63,35	6,51	6,71	4,52	4,62

Las cloroacetanilidas de la fórmula general II, objeto de este invento, han demostrado poseer excelente actividad herbicida frente a monocotiledóneas y dicotiledóneas infestadas en fase de pre-emergencia (o sea, cuando el infestante no ha emergido todavía del terreno).

La actividad herbicida de estos compuestos, examinada con el método descrito en el ejemplo 15, se ha expuesto en la Tabla. 3, junto con la actividad de cloroacetanilidas conocidas derivadas de 2,6-dialquil-anilinas, tal como, por ejemplo, Alachlor y Antor.

La actividad herbicida se ha expresado por medio de una escala de valores cuyos valores van de 0 (= crecimiento del infestante en presencia de herbicida

igual al del infestante testigo en ausencia de herbicida) a 9 (inhibición total del crecimiento del infestante).

Los datos se exponen en la Tabla 3.

TABLA 3

5. Actividad herbicida en pre-emergencia, expresado en base a una escala de valores comprendida entre 0 (sin actividad) a 9 (actividad total).

Com pues to	DOSIS Kg/Ha	MONOCOTILEDONEAS							TOTAL	DICOTILEDONEAS							TOTAL			
		Echinochloa c.s.	Avena	Lolium	Sorghum	Setaria	Digitaria	Alopecurus		Panicum D.	Festuca	Stellaria	Ipomea	Vigna	Rumex	Galinsoga		Capsella	Solanum	Galium
1	2	9	9	9	9	9	9	9	9	81	8	8	9	9	7	9	7	7	1	65
	1	9	8	8	9	9	9	9	9	79	8	5	7	9	7	9	4	3	1	53
	0,5	9	6	8	9	7	9	8	9	74	8	4	6	6	7	8	4	1	0	41
	0,25	9	5	6	8	5	9	6	9	65	6	4	6	5	6	7	4	0	0	38
2	2	9	7	8	9	9	9	8	9	77	8	3	8	8	9	9	8	2	3	58
	1	9	7	8	9	8	9	8	9	76	3	2	7	6	8	8	7	1	1	43
	0,5	9	4	6	8	5	9	5	9	63	1	1	4	5	6	5	3	0	0	25
	0,25	9	3	3	8	3	8	3	8	51										
3	2	9	9	9	9	9	9	9	9	81	8	5	9	9	9	8	9	5	3	65
	1	9	8	8	8	9	9	9	9	78	8	4	8	9	7	8	5	4	1	54
	0,5	9	6	7	8	7	9	8	9	71	6	4	6	6	6	7	3	2	0	40
	0,25	9	3	4	7	4	9	6	8	57	4	3	4	4	5	6	2	0	0	28
4	2	9	6	7	8	8	8	8	9	71	3	3	8	4	8	4	8	0	0	38
	1	9	5	5	7	6	7	7	9	60	2	2	5	3	6	4	6	0	0	28

TABLA 3 (Continuación)

Com- pues- to	DOSIS Kg/Ha	MONOCOTILEDONEAS							TOTAL	DICOTILEDONEAS							TOTAL																
		Echinochloa c.s.	Avena	Lolium	Sorghum	Setaria	Digitaria	Alopecurus		Panicum D.	Festuca	Stellaria	Ipomea	Vigna	Rumex	Galinsoga		Capsella	Solanum	Galium	Convolvulus A.												
5	0,5	8	3	3	6	4	5	4	8	3											44												
	0,25	7	3	3	5	3	4	2	8	2											37												
	2	9	8	9	9	9	9	9	9	9											80	7	6	7	5	9	9	7	8	2	60		
	1	9	7	8	8	7	9	9	9	9												75	6	4	5	4	7	7	5	4	0	42	
	0,5	9	5	7	7	6	7	7	9	8												65	4	2	3	3	4	5	4	1	0	26	
	0,25	8	4	4	4	4	7	5	8	6												50											
Ala- chlor	2	9	9	9	9	9	9	9	9												81	8	4	9	9	8	9	7	2	1	57		
Com- puesto de re- feren- cia	1	9	8	9	9	9	8	9	9												79	8	4	7	9	8	8	3	0	0	47		
	0,5	9	4	7	9	7	9	7	9	9												70	5	2	6	6	7	7	3	0	0	36	
	0,25	9	3	6	8	5	8	6	9	8												62	4	1	4	4	5	6	1	0	0	25	
	10	2	9	7	9	9	9	9	9	9												79	7	3	8	9	7	9	-	-	-		
8	1	9	5	8	9	9	7	9	9												74												
	0,5	9	2	6	7	8	9	5	9	7											62												
	0,25	9	0	5	6	6	5	3	7	6											47												
14	2	9	6	9	9	8	9	9	9	9											77												
	1	9	5	8	8	6	7	6	8	7											64												
	0,5	9	4	5	5	4	4	3	4	4											42												
8	2	9	5	9	8	8	9	9	9												75	3											
										<u>BROMUS SP.</u>																							

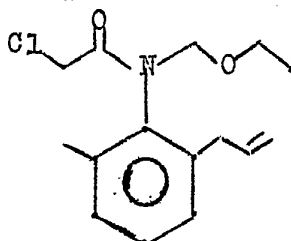
TABLA 3 (Continuación)

Com pues to	DOSIS Kg/Ha	MONOCOTILEDONEAS								TOTAL	B R O M U S SP.	TOTAL
		Echinochloa c.g.	Avena	Lolium	Sorghum	Setaria	Digitaria	Alopecurus	Panicum D.			
15	1	9	4	7	7	7	7	9	7	64	7	
	2	9	9	9	9	9	9	9	9	81	9	
17	1	9	7	9	9	7	9	9	9	77	9	
	2	9	7	9	9	7	9	8	9	76	9	
20	1	9	5	9	8	3	5	7	9	64	9	
	2	9	4	9	8	8	9	8	9	73	9	
22	1	9	2	9	7	7	9	7	9	66	7	
	2	7	7	9	9	7	9	9	9	73	7	
24	1	7	4	9	7	7	9	7	9	66	7	
	2	9	7	9	9	9	9	9	7	77	9	
27	1	9	4	9	9	9	9	9	7	74	7	
	2	9	7	7	9	9	9	7	9	73	7	
28	1	9	4	7	7	9	9	4	9	65	7	
	2	9	7	9	9	8	9	9	9	78	9	
34	1	8	2	8	5	5	9	7	9	61	8	
	2	9	7	9	9	8	9	9	9	78	9	
38(a)	1	9	5	9	7	8	9	9	9	74	9	
	2	9	7	9	9	9	9	9	9	79	9	
39(b)	2	9	7	9	9	8	9	9	9	78	9	

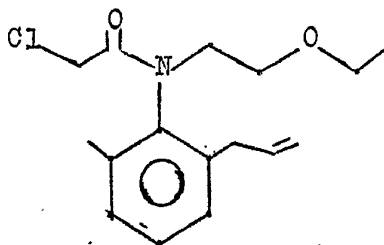
TABLA 3 (Continuación)

Com- pues- to	DOSIS Kg/Ha	MONOCOTILEDONEAS								TOTAL	B R O M U S SP.	TOTAL
		Echinchloa c.s.	Avena	Lolium	Sorghum	Setaria	Digitaria	Alopecurus	Panicum D.			
39	1	9	6	9	8	8	9	9	9	9	76	9
40 ^(a)	2	9	4	9	7	7	9	4	9	9	67	9
Antor	2	9	8	9	9	9	9	8	9	9	79	
(Com- puesto de re- feren- cia, offen- legun- gsch 2.311. 897)	1	9	7	7	9	7	9	7	9	9	73	
	0,5	9	5	5	7	5	7	6	9	7	60	
	0,25	9	3	4	3	3	3	4	6	5	40	

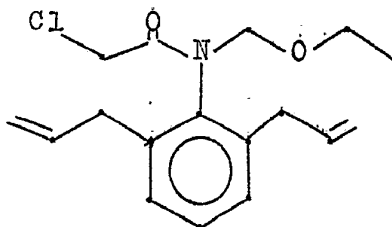
(a) 38 = 2-metil-6-alil-N-etoximetil-cloroacetanilida



(b) 39 = 2-metil-6-alil-N-etoxietil-cloroacetanilida



(c) 40 = 2,6-dialil-N-etoximetil-cloroacetanilida



5.

En comparación con las cloroacetanilidas conocidas derivadas de las 2,6-dialquil-anilinas, las cloroacetanilidas objeto de este invento ofrecen la gran ventaja de ser mas selectivas, debido a que no ocasionan ningún perjuicio a cultivos agrícolas importantes tales como, por ejemplo, el maíz.

La toxicidad de algunos cultivos agrícolas útiles se ha comprobado por medio del método descrito en el ejemplo 16; los datos se han expuesto en la Tabla 4 junto con la toxicidad para el maíz y el trigo desarrollada por las cloroacetanilidas conocidas como Alachlor y Antor. La toxicidad se ha expresado en términos de una escala de valores comprendidos entre 0 (sin daño; crecimiento igual al de la planta testigo) y 9 (daño completo con total inhibición del crecimiento).

TABLA 4
Toxicidad entre cultivos útiles expresada en términos de una escala de valores comprendidos entre 0 (sin daño) y 9 (daño completo).

25.

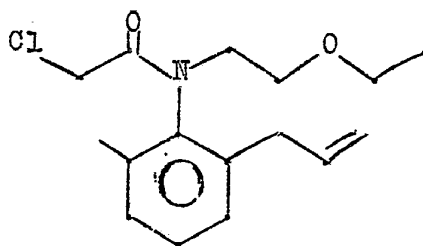
TABLA 4 (Continuación)

Compuesto	Dosis (kg/ha)	Maiz	Trigo	Remolachas
2	4 2	2 0	- 4	
4	4 2	0 0	- 2	
5	4 2	0 0	- 7	
7	4 2	0 0	- 6	
11	4 2	1 0	- 4	
22	4 4	0 0		0 0
27 (a)	4	0		
34	4	0		0
39 (b)	4	0		0
Alachlor	4	7	-	
(producto testigo).	2	5	7	
Antor	4	7	9	
(producto testigo.- DOS 2.311.897)	2	5	9	

notas de la Tabla nº 4

(a) Toxicidad sobre el algodón - 3 (4 kg/ha)

(b) 39 = 2-metil-6-alil-N-etoxietil-cloroacetanilida



5.

Con el fin de ilustrar mejor este invento se ofrecen los ejemplos siguientes sin que impliquen limitación del mismo.

EJEMPLO 1.

10. Preparación de 2-etil-6-alil-anilina (compuesto A, Tabla 1)

En un matraz, conectado con condensador de reflujo y un anhidrificador de cloruro cálcico se introdujeron 64 g (0,4 moles) de 2-etil-N-alil-anilina, 56 g de $ZnCl_2$ anhidro finamente molturado y 120 cc de xileno anhidro. Luego se calentó el contenido a la temperatura de reflujo durante 4 horas.

15.

Después de enfriarse hasta 60°C se adicionó a la mezcla 70 g de NaOH en 400 cc de agua. Luego se extrajo esta mezcla reaccional a la temperatura del ambiente con éter dietílico y luego se anhidrificó el extracto etérico sobre Na_2SO_4 .

20.

Después de la separación del éter mediante evaporación se sometió el extracto a destilación para recuperar el xileno y reunir la fracción hirviente a una temperatura comprendida entre 125° y 140°C a 15 mm de Hg.

25.

Esta fracción, que ascendió a 51 g, estuvo constituida, fundamentalmente, por 2-etil-6-alil-anilina (análisis cromatográfico gaseoso).

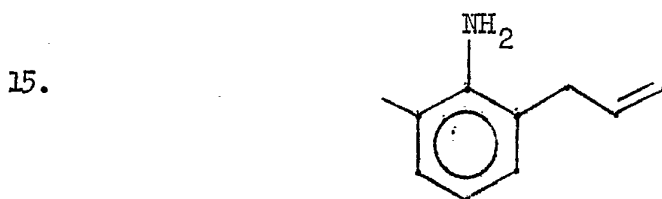
Una pequeña parte de la fracción destilada se cromatografió sobre gel de sílice (eluyente : benceno al 95%, éter dietílico al 5%).

5. Luego se reunió la fracción intermediaria, igual al 70% de la cantidad eluida y sobre ésta se llevaron a cabo las determinaciones analíticas (Análisis elemental, I.R. y RMN).

EJEMPLOS 2 - 4

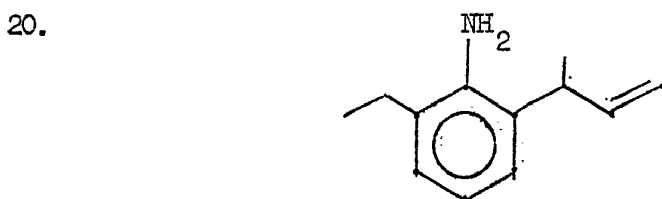
10. Siguiendo un procedimiento como el descrito en el ejemplo 1, y a partir de las 2-alkil-N-2'-alqueni-anilinas apropiadas, se prepararon las 2-alkil-6-(2'-alqueni)anilinas indicadas a continuación:

Ejemplo Nº 2 : 2-metil-6-alil-anilina



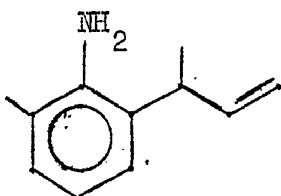
(compuesto B, Tabla 1)

Ejemplo Nº 3 : 2-etil-6-(1'-metil-2'-propenil)-anilina



(compuesto C, Tabla 1)

25. Ejemplo Nº 4 : 2-metil-6-(1'-metil-2'-propenil)-anilina



(compuesto D, Tabla 1)

EJEMPLO 5

En un tubo Carius de 100 cc de capacidad se introdujeron 3 g (0,02 moles) de N-alil-2-metil-anilina y 20 cc de una solución 2N de H_2SO_4 . Luego se cerró el tubo a la llama y se mantuvo a 150°C durante 2 horas.

Después de enfriamiento se vertió el contenido en una solución de NaOH diluida, en una cantidad suficiente para proporcionar un pH alcalino y luego se extrajo con éter dietílico. El extracto, después de secado sobre Na_2SO_4 y evaporación del disolvente; se destiló a presión reducida. Se obtuvieron de este modo 2,5 g de 2-metil-6-alil-anilina (compuesto B; Tabla 1).

EJEMPLOS 6 - 7

Se repitió la reacción descrita en el ejemplo 5 salificando la N-alil-2-metil-anilina con una cantidad estequiométrica de una solución acuosa 1M de HCl y aplicando la misma temperatura y condiciones de tiempo para el calentamiento.

Después del tratamiento del contenido según el proceso descrito en el ejemplo 5 se obtuvo un destilado constituido por 2 g de 2-metil-6-alil-anilina. Se repitió la misma reacción salificando N-alil-2-metil-anilina con una cantidad equimolecular de una solución 3N de H_3PO_4 y aplicando las mismas condiciones de temperatura durante un período de 6 horas. Por último, después de extracción con éter dietílico del producto tratado con álcali acuoso, se obtuvo una mezcla conteniendo el 50% de la anilina de partida y 50% de 2-metil-6-alil-anilina.

EJEMPLO 8

En un tubo Carius de 100 cc de capacidad se introdujeron 20 g (0,098 moles) de N-alil-N-metoxietil-orto-toluidina y 100 cc de una solución 2N acuosa de H_2SO_4 . El tubo se cerró a la llama y luego se calentó a una temperatura de 130°C durante 3 horas. Después del enfriamiento se trató el contenido del tubo tal como se ha descrito en el ejemplo nº 5, y se obtuvieron 13 g de N-metoxietil-2-6-alil anilina cuyas características se han expuesto en la Tabla I (compuesto F).

5.

10. EJEMPLO 9

Operando tal como se ha descrito en los ejemplos Nºs. 5 y 8 y a partir de N-dialil-anilina, se obtuvo, con rendimiento del 70-80%, 2,6-dialil-anilina, cuyas características se han expuesto en la Tabla I (compuesto E).

15. EJEMPLO 10

Preparación de la 2-metil-6-(1'-propenil)anilina.

En un matraz de 250 cc, equipado con agitador y condensador de reflujo, se introdujeron 30 g de 2-metil-6-alil-anilina y 60 g de KOH disuelto en 120 g de etilenglicol. Se agitó la mezcla reaccional durante 3 horas a 160°C. Después del enfriamiento se adicionó a la mezcla reaccional 100 cc de benceno y luego se dejó bajo agitación durante 15 minutos.

25. Se separó la fase bencénica y se lavó con agua y luego se anhidrificó con Na_2SO_4 .

Se separó el disolvente y se destiló el residuo bajo vacío, reuniéndose 22 g de una fracción hirviente entre 126° y 130°C, a una presión de 20 mm de Hg. Esta fracción estuvo constituida por 2-metil-6-(1'-propenil)anilina

cuyas características se exponen en la Tabla I (compuesto J).

EJEMPLO 11

Preparación de 2-metil-6-alil-N-metoxi-metil-cloro-acetani-
5. nilida (compuesto 3. Tabla 2).

En un matraz de 250 cc, equipado con un Mar-
cusson, se introdujeron:

- 25 g del destilado con un punto de ebullición comprendido entre 125° y 140°C (a 15 mm de Hg), obtenido tal
10. como se ha descrito en el ejemplo 1, y constituido principalmente por 2-etil-6-alil-anilina;
- 18 g de trioxano en 40 cc de benceno;
- 2 g de una solución metanólica de trietilamina con concentración del 25%.

15. Luego se calentó la mezcla reaccional y se mantuvo a la temperatura de reflujo hasta que el agua, formada durante la reacción, se ha eliminado por completo de forma azeotrópica. En este punto la temperatura se llevó hasta 100°-110°C y se mantuvo a este nivel du-
20. rante media hora.

A continuación se destiló la mezcla reaccional, recogándose 13 g de una fracción hirviente a 120-122°C a una presión de 20 mm de Hg, y que estuvo constituida por N-metilen-2-etil-6-(2'-propenil)anilina.

25. Luego se adicionaron 4 g de este intermediario en un matraz de 100 cc de 2,6 g de cloruro de cloroacético disuelto en 20 cc de benceno. La temperatura aumentó hasta 60°C. Después de dejar que la mezcla reaccional se enfriara hasta la temperatura del ambiente se adicionaron

10 cc de metanol conteniendo 2,3 g de trietilamina.

Luego se dejó en reposo la mezcla reaccional durante 14 horas, después de lo cual se virtió en agua y se extrajo la fase orgánica con éter dietílico.

5. A continuación se anhidrificó el extracto con CaCl_2 y, después de la evaporación del disolvente, se destiló el residuo, lo que dió 5 g de 2-etil-6-alil-N-metoximetil-cloroacetanilida (aceite, punto de ebullición = 142°C a 0,1 mm de Hg).

10. EJEMPLO 12.

Preparación de N-(carbobutoximetil)-2-etil-6-alil-cloroacetanilida (compuesto 6, Tabla 2).

15. Se introdujeron en un matraz de 100 cc, equipado con condensador de reflujo, 7 g del destilado conteniendo 2-etil-6-alil-anilina obtenido tal como se ha descrito en el ejemplo 1, 13 g de n-butil-cloroacetato en 40 cc de dimetilformamida, 7,3 g de NaHCO_3 y 0,2 g de KJ. Luego se calentó la mezcla reaccional a la temperatura de reflujo durante 4 horas. Después del enfriamiento se virtió el contenido en agua y se extrajo con éter dietílico. Este extracto se anhidrificó luego sobre Na_2SO_4 y, después de la evaporación del disolvente, se destiló el residuo bajo vacío para recoger la fracción hirviente entre 130° y 150°C a 0,1 mm de Hg. Esta fracción, que ascendió a 7,3 g, estuvo constituida por N-(carbobutoxi-metil)-2-etil-anilina como componente principal (análisis cromatográfico gaseoso).

- 25.

A continuación se transfirieron 7,2 g de esta fracción a un matraz de 100 cc, equipado con agita-

- dor y condensador de reflujo y se le adicionaron 50 cc de benceno y 4,5 g de NaHCO_3 . Luego se instilaron lentamente, a la temperatura del ambiente y bajo vigorosa agitación, 3 g de cloruro de cloroacetilo. A continuación se
5. calentó la mezcla reaccional durante 3 horas a la temperatura de reflujo. Después del enfriamiento se lavó el contenido primero con 200 cc de agua y luego con 200 cc de HCl diluido en una relación de 1:1.

- Luego se extrajo la fase orgánica con éter dietílico, se anhidrificó sobre Na_2SO_4 y, después de evaporación del éter, se sometió a destilación bajo vacío para recuperar el benceno y para reunir la fracción hirviente a una temperatura comprendida entre 180° y 200°C a 0,1 mm de Hg.

15. Esta fracción ascendió a 3,5 g de N-(carbobotoximetil)-2-etil-6-alil-cloroacetanilida, cuyas características se han expuesto en la Tabla 2.

EJEMPLO 13

- Preparación de N-cianometil-2-etil-6-(1'-metil-2'-propenil)cloroacetanilida (compuesto 14, Tabla 2).
20. Preparación de N-cianometil-2-etil-6-(1'-metil-2'-propenil)cloroacetanilida (compuesto 14, Tabla 2).

En un matraz de 250 cc, equipado con un Marcusson, se introdujeron.

- 35 g de un destilado conteniendo 2-metil-6-(1'-metilpropenil)-anilina, obtenido según el proceso descrito en el ejemplo 3;
25. - 23 g de trióxano en 50 cc de benceno;
- 3 cc de una solución metanólica de trietilamina (concentración al 25%).

Luego se calentó esta mezcla reaccional a

la temperatura de reflujo hasta que el agua que se había formado durante la reacción se eliminó por completo.

En este punto la temperatura se llevó hasta 130°C y se mantuvo a este valor durante media hora.

5. Después del enfriamiento se destiló la mezcla bajo vacío y se recogió la fracción hirviente a 127°C a 18 mm de Hg.

Esta fracción ascendió a 16 g y estuvo constituida por N-metilen-2-etil-6(1'-metil-2'-propenil) anilina.

10.

En un matraz de 100 cc, equipado con agitador y condensador de reflujo, se introdujeron 1,4 g de KCN y 30 cc de benceno. Manteniendo la temperatura a 0°C se instilaron 1,3 g de ácido acético glacial. Luego

15. se llevó a la temperatura del ambiente el contenido del matraz y, bajo vigorosa agitación, se le adicionaron rápidamente 4 gramos de N-metilen-2-etil-6(1'-metil-2'-propenil)anilina.

20. Luego se calentó el contenido del matraz a la temperatura de reflujo durante 4 horas. Después del enfriamiento se virvió la mezcla reaccional en 200 cc de agua y se extrajo la fase orgánica con éter dietílico. Se anhidrificó el extracto y, después de la evaporación del éter, se destiló bajo vacío para recuperar el benceno y recoger la fracción hirviente a 128°C a una presión de 0,3 mm de Hg. Esta fracción ascendió a 1 g y estuvo constituida por N-cianometil-2-etil-6-(1'-metil-2'-propenil)anilina. El análisis de I.R. mostró los resultados siguientes:

25.

ν (NH) : 3392 cm^{-1} ; ν (C \equiv N): 2220 cm^{-1} ; ν (C = C) : 1630 cm^{-1} ; ν (CH = CH₂) : 990, 910 cm^{-1} .

- Con la condensación del intermediario así obtenido con cloruro de cloroacetilo en benceno y en presencia de NaHCO₃, se obtuvo 1 g de N-cianometil-2-etil-6-(1'-metil-2-propenil)-cloroacetanilida:

EJEMPLO 14.

Preparación de N-metoximetil-2-metil-6-(1-propenil)cloroacetanilida (compuesto 27, Tabla 2).

10. En un matraz de 100 cc, equipado con un Mar-
cussion, se introdujeron:
- 6,8 g de 2-metil-6-(1-propenil)anilina obtenida tal como se ha descrito en el ejemplo 10;
 - 5 g de trioxano en 10 cc de benceno;
15. - 0,5 g de solución metanólica de trietilamina (concentración al 25 %.

- Luego se calentó en reflujo la mezcla reaccional hasta la completa destilación azeotrópica del agua formada durante la reacción. En este punto se elevó la temperatura entre 100° y 110°C y se mantuvo dentro de este nivel durante media hora. A continuación se separó bajo vacío el disolvente y el trioxano sin reaccionar. Luego se diluyó con benceno (15 cc) el residuo, constituido por N-metilén-2-metil-6-(1-propenil)anilina bruta y se
20. adicionó a la solución una solución de cloruro de cloro-
etilo en benceno (7,1 g en 10 cc).

Durante la adición se elevó la temperatura hasta 45°C. Después de dejar que se enfriara la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente se le

- adicionaron 20 cc de metanol conteniendo 4,5 g de trietilamina. Luego se dejó reposar la mezcla reaccional durante 14 horas, a continuación se vertió en agua y se extrajo con éter dietílico, se anhidrificó el extracto sobre CaCl_2 y se evaporó el disolvente.

El aceite bruto así obtenido se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: benceno/éter dietílico 9:1). De este modo se obtuvieron 3,5 g de N-metoximetil-2-metil-6-(1-propenil)-cloroacetanilida.

EJEMPLO 15.

Actividad herbicida con intervención de pre-emergencia

- Se llenó con una tierra arenosa tiestos con un diámetro superior igual a 10 cm y una altura igual a 10 cm y en cada uno de ellos se sembró uno de los infestantes siguientes:

ECHINOCHLOA CRUS-GALLI, AVENA FATUA, LOLIUM SP, SORGHUM SP, PANICUM DICHOPOMIFLORUM, DIGITARI SANGUINALIS, ALOPECURUS MYOSUROIDES, PESTUCA SP., STELLARIA MEDIA, IPOMEA SP, VIGNA SINENSIS, RUMEX CRISPUS, GALINSOGA SP., CAPSELLA BURSA PASTORIS, CONVOLVULUS ARVENSIS, GALLUM APARINE, SOLANUM NIGRUM, BROMUS SP.

- Se adicionó a cada tiesto la cantidad de agua necesaria para una buena germinación de las siembras.

Luego dichos tiestos se trataron con cada uno de los herbicidas en forma de dispersiones hidroacéticas (20% vol./vol.) mediante aplicación a la superficie de la tierra y luego se cubrió con una capa de 0,5 cm de tierra. Todos los tiestos se mantuvieron bajo ob-

servación en un medio acondicionado, a temperaturas comprendidas entre 15°C y 24°C, a una humedad relativa del 70%, un foto-período de 12 horas y una intensidad luminosa de 2500 Lux. Cada dos días se irrigan uniformemente todos los tiestos de modo que se asegurara un grado suficiente de humedad para un buen crecimiento de las siembras.

Al cabo de 28 días a partir del tratamiento se comprobó el estado vegetativo (estado del crecimiento) de las plantas, expresándose las evaluaciones sobre la base de una escala de valores comprendida entre 0 (= crecimiento igual al de la planta testigo) y 9 (= detención completa del crecimiento).

Los datos así obtenidos se han expuesto en la Tabla 3.

EJEMPLO 16.

Se probaron los compuestos de este invento para determinar su toxicidad sobre cultivos agrícolas útiles, bajo las condiciones siguientes:

Se llenaron tiestos con un diámetro superior de 10 cm y una altura de 10 cm, con tierra arenosa y en ésta se sembraron simientes de maíz, trigo, remolachas y algodón, por separado. Luego se adicionó a cada tiesto agua en una cantidad suficiente para una buena germinación de las simientes. Luego se trataron dichos tiestos con cada uno de los herbicidas en forma de dispersiones hidroacéticas (20% vol./vol.) aplicadas a la superficie de la tierra y luego se cubrieron con una capa de tierra de 0,5 cm. Todos los tiestos se mantuvieron bajo obser-

5. vación en un medio acondicionado a temperaturas comprendidas entre 15° y 24°C, a una humedad relativa del 70%, un foto-período de 12 horas y una intensidad luminosa de 2500 lux. Cada dos días se regaron uniformemente todos los tiestos de modo que se asegurara un grado de humedad suficiente para un buen crecimiento de las plantas.

10. Después de 28 días a partir del tratamiento se comprobó el estado vegetativo de las plantas y las evaluaciones se expresaron sobre la base de una escala de valores comprendidos entre 0 (crecimiento igual al de la planta testigo) y 9 (detención completa del crecimiento):

Los datos así obtenidos se exponen en la Tabla 4.

15.

= . =

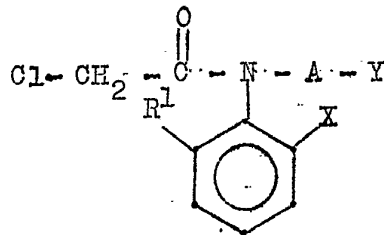
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

20.

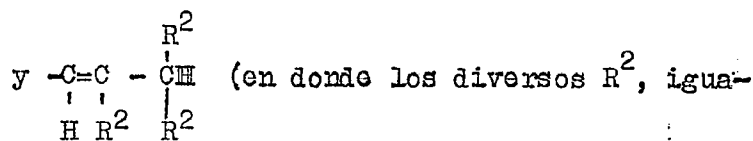
1. Procedimiento para la preparación de cloroacetanilidas sustituidas, de la fórmula general:

25.



en donde:

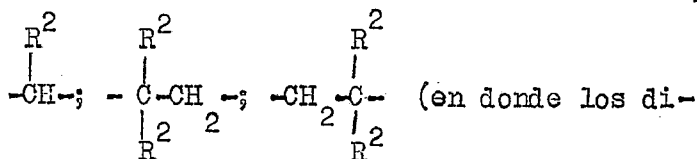
R¹ = H; alquilo con 1 a 5 átomos de carbono; X
 X = alquenoilo, de preferencia $\begin{matrix} \text{R}^2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}^2 \end{matrix} - \text{C} = \text{C} - \begin{matrix} \text{R}^2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}^2 \end{matrix}$



les o distintos entre sí, son H o alquilo con 1 a 3 átomos de carbono);

5.

A = alquilenlo opcionalmente substituido del tipo:



10.

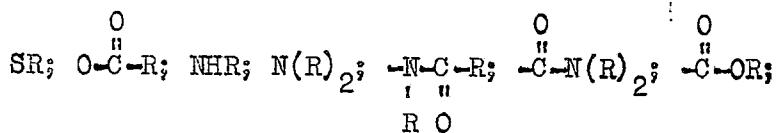
versos R^2 , iguales o distintos entre sí, tienen el significado previamente indicado);

Y = H; alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, al-

queno con 2-5 átomos de carbono; alquino con 2 a 5 átomos de carbono; fenilo; cicloal-

15.

quilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógeno; un grupo heterocíclico saturado o insaturado conteniendo de 1 a 3 heteroátomos; CN; OR;



20.

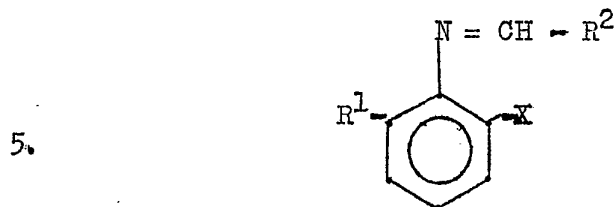
(en donde : R = H; alquilo con 1 a 5 átomos de carbono; alqueno o alquino con 2 a 5 átomos de carbono; cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; fenilo; un grupo heterocíclico saturado o insaturado conteniendo de 1 a 3

25.

heteroátomos,

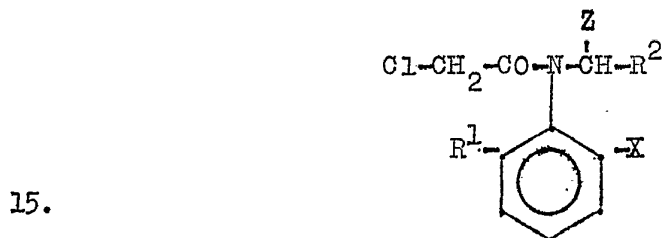
caracterizado porque en una primera fase, se hace reaccionar una 2-R¹-6(2'-alquenoil)anilina con un aldehído de la fórmula general: R²CHO (en donde R² tiene el significado

expuesto antes) para obtener el azalqueno intermediario de la fórmula general:



(en donde R^1 , R^2 y X tienen el significado indicado en la fórmula general, y este último se hace reaccionar en una segunda fase

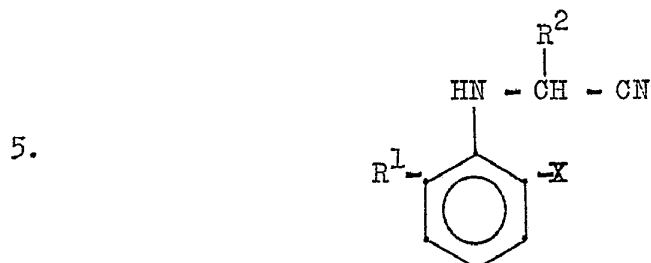
10. a) con $Cl-CH_2-CO-Z$ haluro (en donde $Z = Cl, Br$) para formar la cloroacetanilida



que se trata con el compuesto YH (en donde Y tiene el significado indicado antes) resultando los compuestos de la fórmula general en donde $A = CHR^2$, u opcionalmente, b) con un reductor vigoroso tal como boro-hidruro sódico, para obtener la anilina saturada de la fórmula general:

- 20.
-
- The structure shows a benzene ring with a circle inside. At the top position, there is a substituent $HN - CH_2 - R^2$. At the left position, there is a substituent R^1 . At the right position, there is a substituent X .
25. que a su vez, mediante reacción con cloruro de cloroacetilo, dá los compuestos de la fórmula general en donde $AY = CH_2R^2$, u opcionalmente,

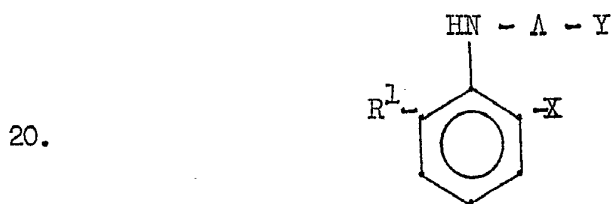
c) con hidrocianuro para obtener la anilina de la fórmula general:



que mediante reacción con cloruro de cloroacetilo dá los compuestos de la fórmula general, en donde $\text{AY} = \overset{\text{R}^2}{\text{CH}} - \text{CN}$.

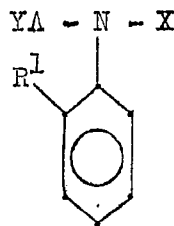
10. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma preferente de realización la reacción en la primera fase del proceso, se lleva a cabo entre la citada 2-R¹-6-alquenil-anilina con un compuesto de la fórmula general Z-A-Y (en donde

15. A e Y tienen el significado expuesto en la reivindicación 1, y en donde Z es Cl o Br), para formar la anilina intermedia de la fórmula general:



que por reacción, en la segunda fase, con cloruro de cloroacetilo, dá los compuestos de cloroacetanilidas definidas en la reivindicación 1.

25. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque eventualmente las anilinas intermedias en la realización del proceso, de la fórmula general:

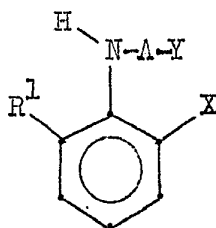


5. (en donde: X es un 2-alqueniilo y R¹, A e Y tienen el significado expuesto en la reivindicación 1 y, además, A e Y juntos pueden ser igual a H o tener el mismo significado que X), se salifican en una solución acuosa, con cantidades equimoleculares de ácido sulfúrico, fosfórico o halogenhídrico, y luego se calientan hasta 100°-160°C durante tiempos comprendidos entre 1 y 10 horas.

4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque la citada solución acuosa de sal anilínica N-sustituida, que ha de someterse a calentamiento durante 1-10 horas, contiene 1 mol de dicha sal por litro.

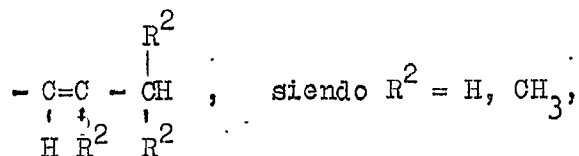
5. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque en su realización, las 2-R¹-6(1'-alqueniil)anilinas de la fórmula general

20.



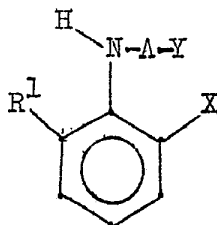
donde X es un 1'-alqueniilo de la fórmula general

25.



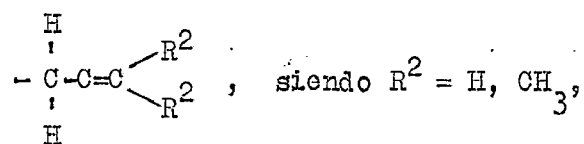
se obtienen haciendo reaccionar 2-R¹-6-(2'-alqueniil)-

-anilinas, de la fórmula general



5.

donde X es un 2-alquenilo de la fórmula

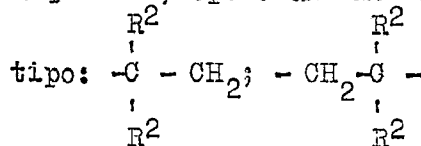


10. en un medio alcohólico con un exceso de álcali, a una temperatura comprendida entre 100° y 160°C durante 1-5 horas, en cuyas fórmulas, el resto de substituyentes significan:

R^1 = alquilo con 1 a 5 átomos de carbono;

A = alquileno, opcionalmente substituido, del

15.



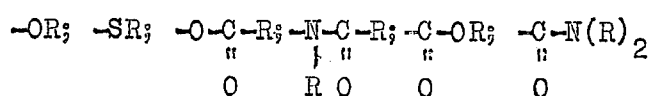
(en donde R^2 tiene el significado antes indicado),

20.

Y = H, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, alquenilo o alquinilo con 2 a 5 átomos de carbono; fenilo; cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono;

halógeno; un grupo heterocíclico saturado o insaturado conteniendo de 1 a 3 heteroátomos;

25.



(en donde R = H, alquilo con 1 a 5 átomos

5. de carbono, alqueniilo o alquiniilo con 2 a 5 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, fenilo, un grupo heterocíclico saturado o insaturado con 1 a 3 heteroátomos),

AY juntos pueden ser H (y en este caso R¹ es distinto de metilo).

6. Procedimiento para la preparación de cloroacetanilidas substituidas.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 41 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 Febrero de 1978

p. a.

p. p.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO