

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Se concede el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11	NUMERO	476140	12	FECHA DE PRESENTACION
21				
22				



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

A1 476140 790501 CO7C 10/338

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	1 03 662.6		25 enero 1978		ALEMANIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO7C//A01H		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"Procedimiento para la preparación de cloroacetanilidas"

71	SOLICITANTE (S)
	BERNINE AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	1 Berlin 65, Müllerstrasse 170-178 y 4619 Bergkamen, Waldstrasse 14, (Alemania)

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Ulrich Büllmann, Dr. Reinhold Futtner y Dr. Friedrich Arndt

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Carlos Fernandez Candelas

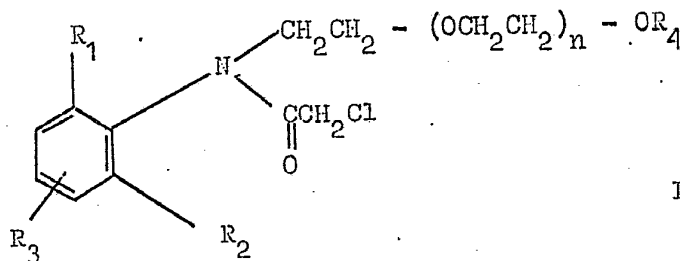
BAD ORIGINAL

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de nuevas cloroacetanilidas, para agentes herbicidas que contienen al menos uno de estos compuestos.

Ya se conocen derivados de halógenoacetanilidas con efecto herbicida (véase la memoria de patente de los Estados Unidos 3.547.620). Sin embargo, éstos sólo poseen un espectro muy estrecho de efectos y son grandemente dependientes del suelo en cuanto a su efecto.

Por lo tanto es misión del presente invento desarrollar un herbicida que posea un amplio espectro de efectos y no sea dependiente del suelo.

Esta misión es resuelta de acuerdo con el invento por medio de un procedimiento para la obtención de un agente herbicida, que está caracterizado porque contiene al menos un compuesto de la fórmula general



en la que R_1 , R_2 y R_3 son iguales o distintos y representan hidrógeno, alcoholo C_1-C_4 , halógeno o trifluorometilo, R_4 representa alcoholo C_1-C_6 , y n representa los números 1, 2 ó 3.

Los compuestos caracterizados se distinguen por un amplio efecto herbicida en el suelo. Pueden ser utilizados -

para reprimir malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas.

Con los compuestos se reprimen según el procedimiento de antes del brote malas hierbas tales como Allium, Solanum, Senecio, Matricaria, Galium, Polygonum, Trifolium, Escholtzia, Digitalis, Phacelia, Sorghum, Echinochloa, Setaria, Digitalis, Cyperus, Poa, Agrostis, Bromus, Lolium, Phleum, Dactylis, Festuca y otras malas hierbas.

Para combatir malas hierbas se utilizan en general cantidades de aplicación de desde 0,5 kg de sustancia activa/hectárea hasta 5 kg de sustancia activa/hectárea. En tal caso, las sustancias activas caracterizadas se manifiestan sorprendentemente también como activas selectivamente en cultivos de plantas útiles, tales como por ejemplo algodón, cacahuete, colza, col medular, coliflor, haba de soja, guisantes, remolacha azucarera, lechuga y espinaca.

Además de ello, las sustancias activas manifiestan ventajosamente propiedades reguladoras del crecimiento.

Como otras modificaciones técnicamente valiosas del desarrollo de las plantas, causadas por los compuestos de acuerdo con el invento, se mencionarán, por ejemplo, la inhibición del crecimiento vertical, la inhibición del desarrollo de las raíces, la activación del brote de yemas o de los brotes de macollamiento, la intensificación de la formación de colorantes de plantas y la mejora de la capacidad de almacenamiento de sustancias constitutivas de plantas.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento pueden ser utilizados o bien por sí solos, o bien en mezclas entre ellos o con otras sustancias activas. Eventualmente pueden añadirse otros agentes protectores de plantas o pesticidas, dependiendo de la finalidad deseada.

Si se pretende una ampliación del espectro de efectos, pueden añadirse también otros herbicidas. Por ejemplo, como participantes de mezclas, activos como herbicidas, son idóneas sustancias activas del grupo de triazinas, aminotriazoles, anilidas, diazinas, uracilos, ácidos carboxílicos alifáticos y ácidos halogenocarboxílicos, ácidos benzoicos y ácidos ariloxicarboxílicos sustituidos, hidrazidas, amidas nitrilos, ésteres de dichos ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carbamídicos y de ácidos tiocarbamídicos, ureas, 1,3,6-triclorobenciloxipropánilo y agentes que contienen grupos tiocianato, etc. Como otros aditivos han de entenderse por ejemplo también aditivos no fitotóxicos, que en el caso de herbicidas proporcionan un aumento sinérgico del efecto, tales como agentes humectantes, emulgentes, disolventes y aditivos oleosos.

Convenientemente, las sustancias activas caracterizadas, o sus mezclas, son utilizadas en forma de preparados, tales como polvos, agentes para espolvorear, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, con adición de sustancias de vehículo o diluyentes líquidas y/o sólidas, y even-

tualmente de agentes humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares de dispersión.

Sustancias de vehículo líquidas apropiadas son, - por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexanona, isoforona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, y además fracciones de aceites minerales.

Como sustancias de vehículo sólidas son apropiadas tierras minerales, por ejemplo Tonsil, gel de sílice, talco, caolín, arcilla de atapulgita, piedra caliza, ácido silícico y productos vegetales, por ejemplo harinas.

Como sustancias tensioactivas pueden mencionarse, por ejemplo, ligninsulfonato de calcio, polioxietilen-alcoholifenóles, ácidos naftalenosulfónicos y sus sales, ácidos fenolsulfónicos y sus sales, condensados con formaldehído, alcohol graso-sulfatos, así como ácidos bencenosulfónicos sustituidos y sus sales.

La proporción de la o las sustancias activas en los diferentes preparados puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, los agentes contienen aproximadamente 5 hasta 95 % en peso de sustancia activa, aproximadamente 95 hasta 5 % en peso de sustancias de vehículo líquidas o sólidas, así como eventualmente hasta 20 % en peso de sustancias tensioactivas.

La aplicación de los agentes puede efectuarse de modo usual, por ejemplo con agua como vehículo en cantidades

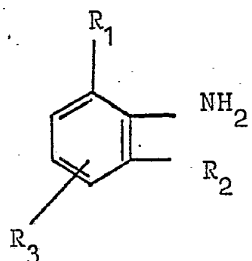
de caldo para rociar de aproximadamente 100 a 1000 litros/
hectárea. También es posible una utilización de los agentes
según el llamado procedimiento de volumen ultrabajo y de vo-
lumen bajo, así como su aplicación en forma de los denomina-
dos microgranulados.

Como radicales R_1 , R_2 y R_3 designados en la fórmula
la general I pueden mencionarse, por ejemplo, metilo, etilo,
n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, ter-
butilo, flúor, cloro, bromo, yodo, trifluorometilo y otros.

El radical R_4 puede significar, por ejemplo, meti-
lo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobu-
tulo, ter-butulo, n-pentilo, n-héxilo y otros.

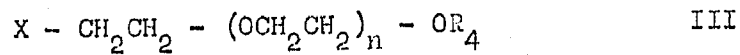
De los compuestos de acuerdo con el invento se dis-
tinguen por un sobresaliente efecto especialmente aquéllos -
que corresponden a la fórmula general I y en donde R_1 y R_2 -
son iguales o distintos y significan alcoholo C_1-C_4 , R_3 sig-
nifica hidrógeno, R_4 significa alcoholo C_1-C_4 y n significa
los números 1 ó 2.

Los compuestos de acuerdo con el invento, hasta aho-
ra desconocidos, pueden ser preparados, por ejemplo, hacien-
do reaccionar anilinas de la fórmula general

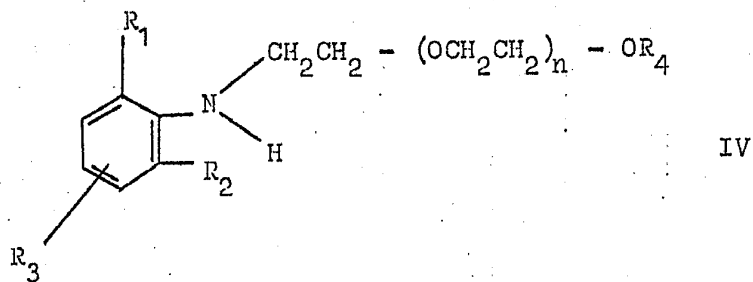


II

con compuestos de la fórmula general III



en una proporción ponderal molar de preferiblemente 2:1 hasta 3:1, llevándose a cabo la reacción, en el caso de que X sea = hidroxilo, bajo presión y eventualmente con adición de agua y de un catalizador, preferiblemente un catalizador de níquel, y en el caso de que X sea = halógeno o el grupo -4-CH₃-C₆H₄-SO₂-O-, a temperaturas de 20 a 200°C eventualmente con utilización de un disolvente inerte, por ejemplo de un disolvente orgánico, tal como tolueno o xileno, y haciendo reaccionar los productos de reacción formados de la fórmula general



con cloruro de cloroacetilo en proporciones ponderales equimoleculares - pero preferiblemente con un exceso de cloruro de cloroacetilo - en presencia de un aceptador de ácidos, - por ejemplo de una base orgánica, tal como piridina o trietilamina, o de una base inorgánica tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio u óxido de magnesio, y eventualmente de un disolvente orgánico a temperaturas de -10 hasta 105°C, para formar los deseados productos del procedimiento, y aislando a éstos de ma

nera en sí conocida, teniendo R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y n los significados arriba expuestos.

El siguiente ejemplo explica la preparación de los compuestos de acuerdo con el invento.

Ejemplo 1

N-(3,6-dioxaheptil)-2,6-dimetilanilida de ácido cloroacético.

Una solución de 60,50 g (0,5 moles) de 2,6-dimetilanilina y 68,50 g (0,25 moles) de (para-tolil)-(1,4,7-trioxaoctil)-sulfona en 100 ml de tolueno es calentada a reflujo durante 20 horas. Después del enfriamiento se mezcla con agua y con 25 ml de lejía de sosa concentrada y la fase orgánica, después de diluir con acetato de etilo, es separada. A continuación se lava con agua casi hasta neutralidad, se seca sobre sulfato de magnesio, y después de la filtración se concentra en vacío.

Se destila el residuo en vacío y se obtiene la N-(3,6-dioxaheptil)-2,6-dimetilanilina con el intervalo de ebullición 119-131°C (0,4 Torr).

Rendimiento: 32,44 g = 58,1 % de la teoría.

En una solución de 11,15 g (0,05 moles) de N-(3,6-dioxaheptil)-2,6-dimetilanilina en 50 ml de acetato de etilo se incorporan 13,82 g (0,1 moles) de carbonato de potasio anhidro. A la suspensión agitada se añaden gota a gota a 25-30°C, enfriando con hielo, 11,29 g (0,1 moles) de cloruro de cloroacetilo y se sigue agitando durante una hora. La mezcla

es dejada a temperatura ambiente durante algunas horas más. A continuación se mezcla con agua y se extrae por agitación varias veces con acetato de etilo. Las fases en acetato de etilo reunidas son secadas sobre sulfato de magnesio y, después de filtración, son concentradas en vacío.

Después del secado en alto vacío a temperatura ambiente se obtiene un aceite casi incoloro.

Rendimiento: 12,23 g = 81,6 % de la teoría de

N-(3,6-dioxaheptil)-2,6-dimetil-anilida de ácido cloroacético.
 10 co. $n_D^{20} = 1,5250$.

De manera análoga se pueden preparar también los siguientes compuestos de acuerdo con el invento.

Nombre de compuesto	Constante Física
15 <u>N-(3,6-dioxaoctil)-2-metil-anilida</u> de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5108$
20 <u>N-(3,6-dioxaheptil)-anilida</u> de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5260$
<u>2,6-dietil-N-(3,6-dioxaheptil)-anilida</u> de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5214$
<u>N-(3,6-dioxaheptil)-2-metil-anilida</u> de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5212$
<u>N-(3,6-dioxaoctil)-2,6-dimetil-anilida</u> de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5200$
25 <u>2,6-dietil-N-(3,6-dioxaoctil)-anilida</u> de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5176$

Nombre del compuesto	Constante Física
[2-cloro-N-(3,6-dioxaheptil)-6-metil-anilida] de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5252$
[2-cloro-N-(3,6-dioxaheptil)-6-metil-anilida] de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5315$
[N-(3,6-dioxaoctil)-2-metil-anilida] de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5092$
[2,6-dimetil-N-(3,6,9-trioxadecil)-anilida] de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5208$
[2,6-dietil-N-(3,6,9-trioxadecil)-anilida] de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5190$
[2-metil-N-(3,6,9-trioxadecil)-anilida] de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5200$
[2,6-dimetil-N-(3,6,9,12-tetraoxatetradecil)-anilida] de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5104$
[2,6-dimetil-N-(3,6,9-trioxaundecil)-anilida] de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5140$
[2-etil-6-metil-N-(3,6-dioxaheptil)-anilida] de ácido cloroacético	$n_D^{20} = 1,5225$

Los compuestos de acuerdo con el invento constituyen en general líquidos difícilmente movibles, inodoros, casi incoloros, que son bien solubles en disolventes orgánicos polares, tales como por ejemplo acetona, dimetilformamida y dimetilsulfóxido y son casi insolubles en agua y bencina.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar las -

posibilidades de utilización y al superior tipo de efecto -
de los compuestos según el invento.

Ejemplo 2

En un invernadero los compuestos de acuerdo con el
invento expuestos en la tabla fueron rociados según el pro-
cedimiento de antes del brote en una cantidad de aplicación
de 3 kg de sustancia activa/hectárea, emulsionados en 500 -
litros de agua/hectárea, sobre Digitaria s. y Echinochloa -
c.g. como plantas de ensayo. 3 semanas después del trata- -
miento se evaluó el resultado del tratamiento significando

0 = ningún efecto y

4 = destrucción de las plantas.

Según puede verse en la tabla, se alcanzó una des-
trucción de las plantas de ensayo.

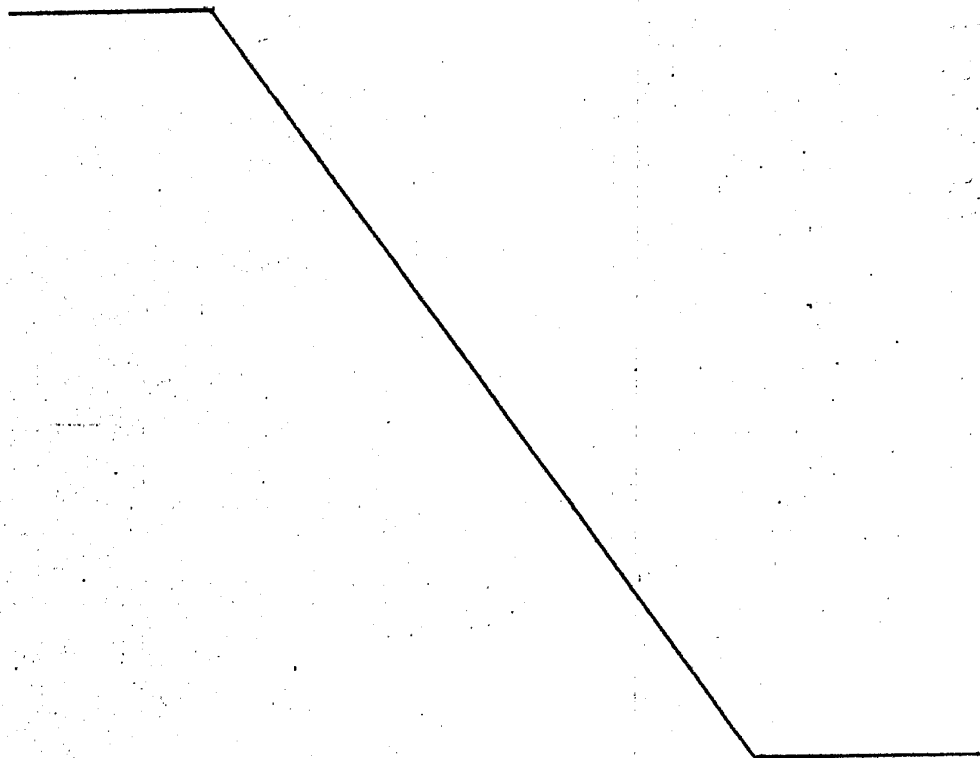
15	Compuesto: según el invento	Digitaria sanguinalis	Echinochloa curs galli
	[N-(3,6-dioxaheptil)-2,6-dimetilanilida] de ácido cloroacético	4	4
	[2,6-dietil-N-(3,6-dioxaheptil)-anilida] de ácido cloroacético	4	4
20	[N-(3,6-dioxaheptil)-2-metilanilida] de ácido cloroacético	4	4
	[N-(3,6-dioxaoctil)-2,6-dimetilanilida] de ácido cloroacético	4	4

Compuesto según el invento	Digitaria sanguinalis	Echinocloa curs galli
/2,6-dietil-N-(3,6-dioxaoctil)-anilida/ de ácido cloroacético	4	4
5 /2-cloro-N-(3,6-dioxaoctil)-6-metil-anilida/ de ácido cloroacético	4	4
/2-cloro-N-(3,6-dioxaheptil)-6-metil-anilida/ de ácido cloroacético	4	4
10 /N-(3,6-dioxaoctil)-2-metilanilida/ de ácido cloroacético	4	4
/2,6-dimetil-N-(3,6,9-trioxadecil)-anilida/ de ácido cloroacético	4	4
/2,6-dietil-N-(3,6,9-trioxadecil)-anilida/ de ácido cloroacético	4	4
15 /2-metil-N-(3,6,9-trioxadecil)-anilida/ de ácido cloroacético	4	4
/2,6-dimetil-N-(3,6,9,12-tetraoxatetradecil)-anilida/ de ácido cloroacético	4	4
/2,6-dimetil-N-(3,6,9-trioxaundecil)-anilida/ de ácido cloroacético	4	4
20 /2-etil-6-metil-N-(3,6-dioxaheptil)-anilida/ de ácido cloroacético	4	4
No tratado	0	0

Ejemplo 3

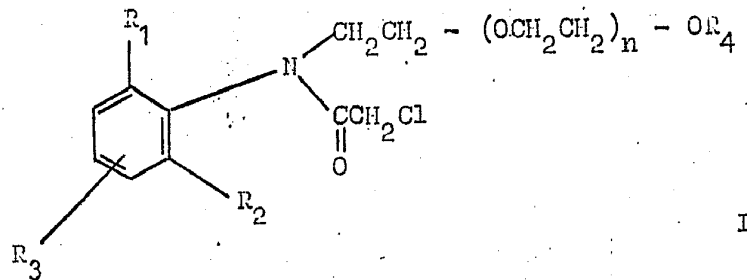
En un invernadero, dos tipos diferentes de suelo, después de haberse sembrado las plantas expuestas y antes de que brotasen, fueron tratados con los agentes expuestos en una cantidad de aplicación de 1 kg de sustancia activa/hectárea. Para este fin los agentes fueron rociados uniformemente sobre las plantas. En tal caso 3 semanas después del tratamiento, con una mínima dependencia del efecto con respecto al suelo, el agente de acuerdo con el invento manifestó sorprendentemente una alta selectividad junto con un excelente efecto contra la mala hierba en cuestión. El agente comparativo manifestó un efecto comparativamente mucho menor, que además de ello era grandemente dependiente del tipo de suelo.

10

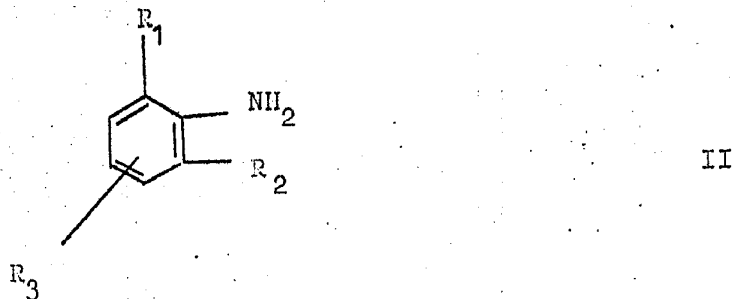


REIVINDICACIONES

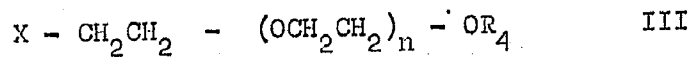
1a.- Procedimiento para la preparación de cloroacetanilidas de la fórmula general I



en la que R_1 , R_2 y R_3 son iguales o distintos y representan hidrógeno, alcoholo C_1-C_4 , halógeno o trifluorometilo, R_4 representa alcoholo C_1-C_6 , y n representa los números 1, 2 ó 3, ó en donde R_1 y R_2 son iguales o distintos y significan alcoholo C_1-C_4 , R_3 significa hidrógeno, R_4 significa alcoholo C_1-C_4 y n significa los números 1 ó 2, caracterizado porque se hacen reaccionar anilinas de la fórmula general

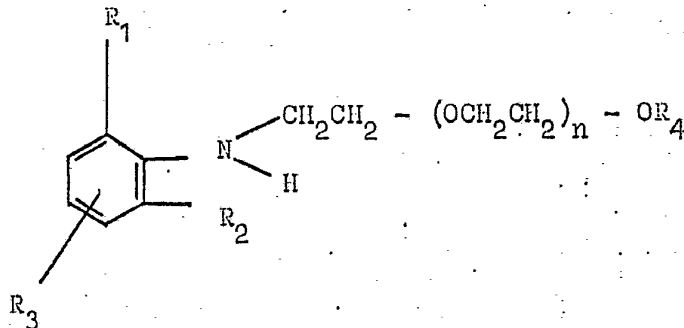


con compuestos de la fórmula general



en una proporción ponderal molar de preferiblemente 2:1 hasta 3:1, llevándose a cabo la reacción, en el caso de que X

sea = hidroxilo, bajo presión eventualmente con adición de :
agua y de un catalizador, preferiblemente de un catalizador
de níquel, y en el caso de que X sea = halógeno o el grupo
4-CH₃-C₆H₄-SO₂-O-, a temperaturas de 20 a 200°C eventualmen
te con utilización de un disolvente inerte, y los productos
de reacción formados de la fórmula general



se hacen reaccionar con cloruro de cloroacetilo en proporcio
nes ponderales equimolares - preferiblemente con un exceso
de cloruro de cloroacetilo - en presencia de un aceptador
de ácidos y eventualmente de un disolvente orgánico a tempe
raturas de -10°C a 105°C para formar los deseados productos
del procedimiento, y éstos se aíslan de modo en sí conocido,
teniendo R₁, R₂, R₃, R₄ y n los significados, arriba expues
tos.

2ª.- "PERFECCIONAMIENTO PARA LA PREPARACION DE -
CLOROACETANILIDAS"

Tal como se describe y reivindica en la presente

Memoria Descriptiva, que consta de dieciseis hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 Dic. 1978

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELA
P P

