



ESPAÑA

7980 A1

10 ES	11 NUMERO	12 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION	
	27 JUN. 1978	

Concedida
con los

sentencia descriptiva
tenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION



30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 28 28 293.1	28 de junio de 1.978	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02D 215 / A01N 23 / 00	

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento de obtención de N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidroquinaldina.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Hans-Jochem Riebel, Dr. Rudolf Thomas, Dr. Ludwig Eue, Dr. Wilfried Faust, Dr. Robert Rudolf Schmidt.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

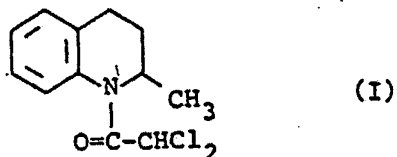
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar la nueva N-dicloro-acetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina, útil como antídoto para evitar daños herbicidas en plantas de cultivo.

5 Bajo "antídoto" ("Safener") se entienden en el presente contexto las sustancias que son capaces de antagonizar específicamente los efectos dañinos de los herbicidas sobre las plantas de cultivo, es decir, proteger las plantas de cultivo sin influenciar apreciablemente la acción herbicida sobre las hierbas malas a combatir.

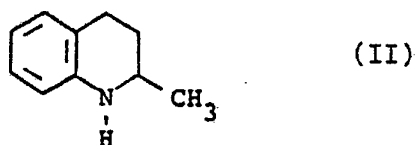
10 Ya es conocido que determinados tiolcarbamatos y acetanilidas al ser empleados para combatir las hierbas malas en el maíz y otros cultivos provocan daños más o menos fuertes en las plantas de cultivo. Asimismo es conocido que los compuestos tales como, por ejemplo, N-dicloroacetil-2-metil-indolina y N-dicloroacetil-cis,trans-decahidroquinolina son adecuados para reducir los daños por los tiocarmatos
15 ó acetanilidas de las plantas de cultivo (véase publicación alemana DOS 22 18 097). La eficacia de estas sustancias como antídoto no es, sin embargo, siempre totalmente satisfactoria.

Se ha descubierto ahora la nueva N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula

20



Asimismo se ha descubierto que la nueva N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula (I) se obtiene si 1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula

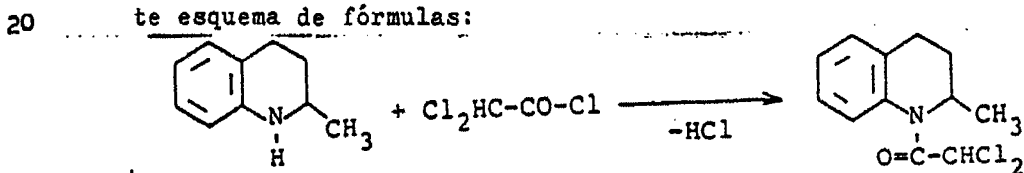


se hace reaccionar con cloruro dicloroacetílico, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido, así como, en caso dado, en presencia de un diluyente.

Además se ha descubierto que la N-dicloroacetil-1,2-
5 3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula (I) es excelentemente adecuada para proteger las plantas de cultivo contra los daños herbicidas por los tiolcarbamatos y/o acetanilidas.

Sorprendentemente se inhiben mejor los daños herbicidas por los tiolcarbamatos ó acetanilidas en las plantas de cultivo a emplear simultaneamente la N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetra-
10 hidro-quinaldina que al emplear los conocidos compuestos por el actual estado de la técnica N-dicloroacetil-2-metil-indolina ó N-dicloroacetil-cis,trans-decahidroquinolina, que son las sustancias químicamente parecidas de igual clase de eficacia. La
15 sustancia de la presente invención representa, por lo tanto un valioso enriquecimiento de la industria.

La obtención de la N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina por reacción de 1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina con cloruro dicloroacetílico se puede representar mediante el siguiente esquema de fórmulas:



La 1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula (II) necesaria como producto de partida para la realización del procedimiento de la presente invención se puede obtener por hidrogenación de quinaldina con hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador, tal como níquel-Raneyó rutenio sobre un soporte, así
25 como en caso dado en presencia de un diluyente, tal como metanol

ó etanol, a temperaturas entre 100°C y 250°C, preferentemente entre 150°C y 200°C. La presión de hidrógeno puede variar dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja a presiones entre 100 y 220 bar, preferentemente entre 150 y 190 bar. Con preferencia se efectúa la hidrogenación de la quinaldina bajo ausencia de diluyentes adicionales utilizando rutenio sobre óxido de aluminio como catalizador.

En la realización del procedimiento de la presente invención entran en consideración como aceptores de ácido todos los aceptores de ácido usuales. Entre éstos se encuentran preferentemente los hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido sódico ó hidróxido potásico, además, los carbonatos alcalinos, tales como carbonato sódico, carbonato potásico é hidrogenocarbonato sódico, además, las aminas terciarias inferiores, tales como trietilamina, dimetilbencilamina, piridina y diazabicyclooctano. Sin embargo, también la 1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula (II), empleada en exceso, puede actuar simultáneamente como aceptor de ácido. En éste caso se puede suprimir la adición de un aceptor de ácido adicional.

Como diluyentes se pueden emplear en la reacción, según la presente invención, tanto el agua, como también disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente las cetonas, tales como dietilcetona, tal como metilisobutilcetona; los nitrilos, tales como propionitrilo y acetoni-trilo; los éteres, tales como tetrahydrofurano ó dioxano; los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como éter de petróleo, benceno, tolueno ó xileno, los hidrocarburos halogenados,

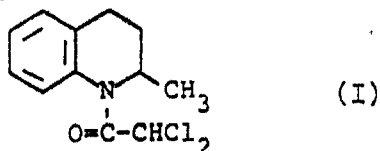
tales como cloruro metilénico, tetraclorocarbono, cloroformo ó clorobenceno; los ésteres, tal como éster acético; y las formamidas, tal como especialmente la dimetilformamida.

5 Las temperaturas de reacción pueden variar en el procedimiento de la presente invención dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre unos 0 y 60°C, preferentemente entre 20 y 50°C.

10 En la realización del procedimiento de la presente invención se emplean por 1 mol de 1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula (II), preferentemente 1 mol de cloruro dicloroacetílico y 1 mol de aceptor de ácido. El aislamiento del producto de reacción se efectua según métodos usuales. Por lo general se procede vertiendo la mezcla de reacción, una vez terminada la reacción, en agua, agitando la mezcla con un disolvente orgánico poco
15 soluble en agua, tal como, por ejemplo, cloruro metilénico, lavando las fases orgánicas reunidas consecutivamente con ácido clorhídrico diluido y agua, después secando y evaporando y sometiendo el residuo que queda a una destilación fraccionada.

20 La obtención práctica de la N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina se desprende de los ejemplos a continuación.

Ejemplo 1



Una solución de 29,4 g (0,2 moles) de 1,2,3,4-tetra-
hidro-quinaldina en 200 cc de acetonitrilo, se mezcla a tempera-
tura ambiente, bajo agitación, con 14,8 g (0,1 mol) de cloruro
dicloroacetílico. Después se sigue agitando durante otras 2 horas
5 a 40°C. A continuación se deja enfriar y la mezcla de reacción se
vierte en agua. La mezcla formada se extrae varias veces con
cloruro metilénico. Las fases orgánicas reunidas se lavan conse-
cutivamente con ácido clorhídrico diluido y agua, se seca sobre
sulfato sódico y se concentra bajo presión más reducida. El re-
10 siduo que queda se destila fraccionadamente. Se obtienen de és-
ta manera 20 g de N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina.

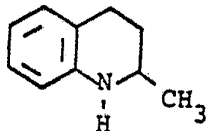
Indice de refracción: $n_D^{20} = 1,5728$

Análisis: $C_{12}H_{13}ONCl_2$

Calculado: 55,83 % C; 5,08 % H; 27,47 % Cl; 5,43 % Cl

15 Hallado: 55,6 % C; 5,1 % H; 27,3 % Cl; 5,3 % Cl

Ejemplo 2



(II)

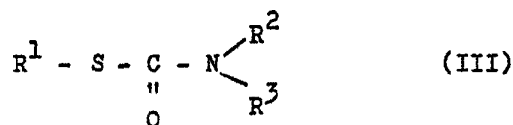
143 g (1 mol) de quinaldina se mezclan con 15 g
de una mezcla de catalizador compuesta de rutenio sobre óxido de

aluminio y se hidrogena durante 2 horas a 195°C bajo una presión de hidrógeno de 170 - 190 bar. Después se filtra la mezcla de reacción y se somete a una destilación fraccionada. De ésta manera se obtienen 123 g de 1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina.

5 Punto de ebullición: 75°C a 1 mm Hg.

La N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula (I), es adecuada, como ya se ha mencionado, para la protección de las plantas de cultivo contra daños por los tiolcarbamatos ó acetanilidas de efecto herbicida, sin influenciar
10 apreciablemente su efecto sobre las hierbas malas.

Preferentemente se puede emplear la N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula (I) como antídoto en los tiolcarbamatos de efecto herbicida de fórmula



15 donde

R¹ significa C₁-C₄-alquilo, bencilo, clorobencilo ó C₁-C₄-alcoxibencilo,

R² y R³ independientes entre sí, significan alquilo con 2 hasta 4 átomos de carbono ó ciclohexilo, además

20 R² y R³ junto con el átomo de nitrógeno adyacente están por un anillo heterocíclico de cinco hasta siete miembros.

Como ejemplos de los tiolcarbamatos de fórmula (III) sean mencionados en detalle:

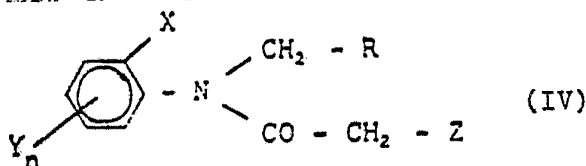
S-etil-N,N-dipropiltiocarbamato

25 S-etil-N,N-diisobutiltiocarbamato

- S-propil-N-butil-N-etiltiocarbamato
- S-propil-N,N-diisopropiltiocarbamato
- S-etil-N,N-dietiltiocarbamato
- S-etil-N-etil-N-ciclohexiltiocarbamato
- 5 S-etil-hexahidro-acepin-1-tiocarbamato
- S-p-metoxibencil-N,N-dietiltiocarbamato
- S-p-clorobencil-N,N-dietiltiocarbamato
- S-bencil-N,N-dietiltiocarbamato
- S-bencil-N,N-di-sec.-butiltiocarbamato
- 10 S-propil-N-etil-N-butiltiocarbamato

Los tiolcarbamatos de fórmula (III) y su eficacia herbicida ya son conocidos (véanse las patentes US 2 913 327, 3 037 853, 3 175 897, 3 185 720, 3 198 786 y 3 582 314).

15 La N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula (I) se puede emplear además preferentemente como anti-doto en las acetanilidas de efecto herbicida de fórmula



donde

20 R significa un resto heterocíclico, conteniendo nitrógeno, en caso dado sustituido,

X e Y son iguales ó diferentes y significan alquilo,

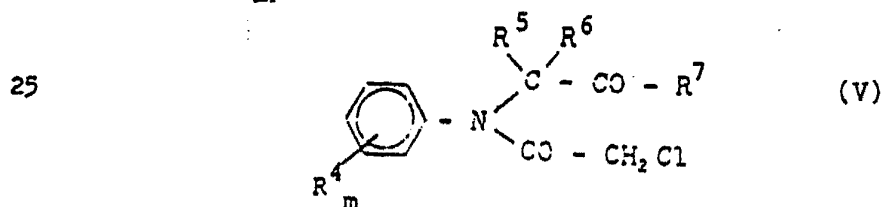
Z significa halógeno y

n está por 0, 1 ó 2, así como sus sales de adición de ácido de efecto herbicida y los complejos de sal metálica.

25 Como ejemplos de las acetanilidas de fórmula (IV) sean mencionadas en detalle:

- 2-metil-6-etil-N-(pirazol-1-il-metil)-cloroacetanilida,
 2,6-dietil-N-(pirazol-1-il-metil)-cloroacetanilida,
 2,6-dietil-N-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-cloroacetanilida,
 2,6-dimetil-N-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-cloroacetanilida,
 5 2-metil-N-(pirazol-1-il-metil)-cloroacetanilida,
 2,5-dimetil-N-(pirazol-1-il-metil)-cloroacetanilida,
 2,3-dimetil-N-(pirazol-1-il-metil)-cloroacetanilida,
 hidrocioruro de 2-metil-6-etil-N-(pirazol-1-il-metil)-cloroaceta-
 nilida,
 10 hidrocioruro de 2,6-dietil-N-(pirazol-1-il-metil)-cloroacetanilida,
 2,6-dietil-N-[(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-metil]-cloroacetanilida,
 2,6-dietil-N-[(3-cloro-1,2,4-triazolil)-metil]-cloroacetanilida,
 2-metil-6-etil-N-[(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-metil]-cloroaceta-
 nilida,
 15 2-terc.-butil-N-(pirazol-1-il-metil)-cloroacetanilida,
 2-metil-6-etil-N-[(3-bromo-5-metil-pirazolil)-metil]-cloroaceta-
 nilida,
 2-metil-6-etil-N-[(4-cloro-pirazol-1-il)-metil]-cloroacetanilida,
 2-metil-6-etil-N-[(3-cloro-1,2,4-triazolil)-metil]-cloroacetani-
 20 lida,
 2,6-dietil-N-[(4-cloro-pirazol-1-il)-metil]-cloroacetanilida.

Además la N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinalina de fórmula (I) se puede emplear preferentemente como anti-
 doto en las acetanilidas de efecto herbicida de fórmula



donde

R⁴ significa alquilo, halógeno, halogenoalquilo, alquiltio, alquilsulfonilo, aminosulfonilo, ciano ó nitro,

R⁵ y R⁶ son iguales ó diferentes y significan hidrógeno, alquilo, halógeno, halogenoalquilo ó fenilo, en caso dado sustituido,

R⁷ significa alquilo ó fenilo, en caso dado sustituido, y

m está por un número entero de 0 hasta 5.

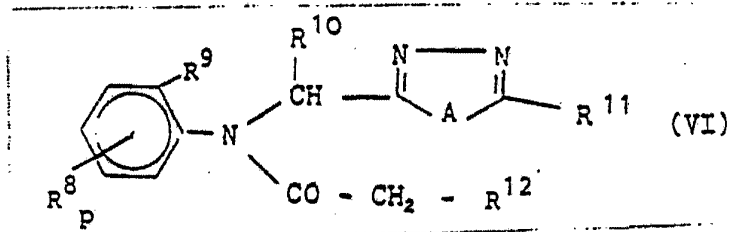
Como ejemplos de las acetanilidas de fórmula (V) seán mencionadas en detalle:

2,6-dimetil-N-(benzoil-metil)-cloroacetanilida,

2,6-dimetil-N-(4-clorobenzoil-metil)-cloroacetanilida,

2-metil-6-etil-N-(benzoil-metil)-cloroacetanilida.

Además, la N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula (I) se puede emplear preferentemente como antidoto contra las acetanilidas de efecto herbicida de fórmula



donde

A está por oxígeno, azufre ó la agrupación NR¹³,

R¹⁰ significa hidrógeno ó alquilo,

R¹¹ significa hidrógeno, alquilo, halogenoalquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, halógeno, arilo ó aralquilo, en caso dado sustituido, ó la agrupación -OR¹⁴, -SR¹⁴ y NR¹³R¹⁴,

R¹³ significa hidrógeno, alquilo ó arilo, en caso dado sus-

tituido,

R¹⁴ significa hidrógeno, alquilo, halogenoalquilo, alquenoilo, alquinilo, cicloalquilo ó aralquilo, en caso dado sustituido,

R⁸ significa alquilo,

5 R⁹ significa alquilo ó halógeno,

R¹² significa halógeno y

p está por los números 0, 1 ó 2.

Como ejemplos de acetanilidas de fórmula (VI) sean mencionadas en detalle:

10 2,6-dietil-N-/(2-metil-1,3,4-oxadiazol-5-il)-metil/-cloroacetanilida,

2,6-dimetil-N-/(2-metil-1,3,4-oxadiazol-5-il)-metil/-cloroacetanilida,

15 2-etil-6-metil-N-/(2-metil-1,3,4-oxadiazol-5-il)-metil/-cloroacetanilida,

2-terc.-butil-N-/(2-metil-1,3,4-oxadiazol-5-il)-metil/-cloroacetanilida.

Además, la N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula (I) se puede emplear preferentemente como anti-

20 doto contra las siguientes acetanilidas de efecto herbicida:

N-(2'-metoxietil)-2,6-dimetil-cloroacetanilida,

N-(2'-aliloxietil)-2,6-dimetil-cloroacetanilida,

N-(2'-n-propiloxietil)-2,6-dimetil-cloroacetanilida,

N-(2'-isopropiloxietil)-2,6-dimetil-cloroacetanilida,

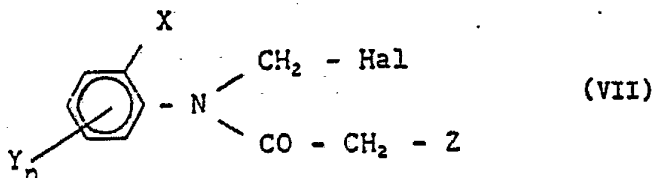
25 N-(2'-metoxietil)-2-metil-6-etil-cloroacetanilida,

N-(2'-metoxietil)-2,6-dietil-cloroacetanilida,

N-(2'-etoxietil)-2-metil-6-etil-cloroacetanilida,

- N-(1'-etoxicarbonil-etil)-2,6-dimetil-cloroacetanilida,
 N-(3'-metoxi-propil-(2')-2-metil-cloroacetanilida,
 N-(3'-metoxi-propil-(2')-2,6-dimetil-cloroacetanilida
 N-(3'-metoxi-propil-(2')-2-metil-6-etil-cloroacetanilida,
 5 N-(3'-metoxi-propil-(2')-2,6-dietil-cloroacetanilida,
 N-(3'-metoxi-propil-(2')-2-etil-cloroacetanilida,
 N-(2'-etoxietil)-2,6-dietil-cloroacetanilida,
 N-(2'-n-propoxietil)-2-metil-6-etil-cloroacetanilida,
 N-(2'-n-propoxietil)-2,6-dietil-cloroacetanilida,
 10 N-(2'-isopropiloxietil)-2-metil-6-etil-cloroacetanilida,
 N-cloroacetil-2,6-dimetilanilino-acetato de etilo y de metilo,
 β-(N-cloroacetil-2,6-dimetilanilino)-propionato de metilo,
 α-(N-cloroacetil-2-metil-6-etil-anilino)-propionato de etilo,
 N-(3'-metoxi-propil-(2')-2,3-dimetil-cloroacetanilida,
 15 N-(2'-etoxietil)-2-metil-6-cloro-cloroacetanilida,
 N-(2'-metoxietil)-2-metil-6-cloro-cloroacetanilida,
 N-(2'-metoxietil)-2-metil-6-metoxi-cloroacetanilida.

Las acetanilidas de fórmula (IV) de eficacia herbicida,
 así como sus sales de adición de ácido y complejos de sal metálica
 20 son hasta ahora desconocidos. Se pueden obtener, sin embargo, si
 a) N-halogenometil-halogenoacetanilidas de fórmula



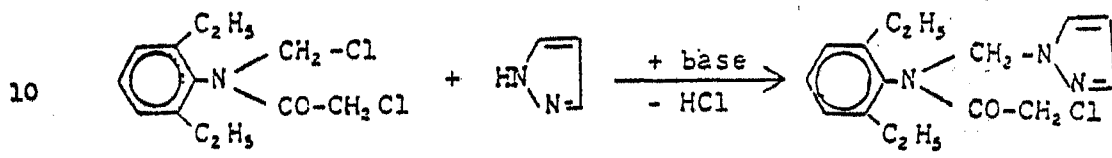
donde X, Y, Z y n tienen los significados arriba indicados y Hal
 está por halógeno, especialmente cloro o bromo, se hacen reac-
 25 cionar con heterociclos de fórmula



donde

R tiene el significado arriba indicado y
 M está por hidrógeno ó un metal alcalino, en caso dado en presencia de un diluyente y de un aceptor de ácido y, en caso dado,
 5 a continuación se agrega un ácido ó una sal metálica.

Empleando 2,6-dietil-N-clorometil-cloroacetanilida y pirazol como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción del procedimiento (a) por el siguiente esquema de fórmulas:

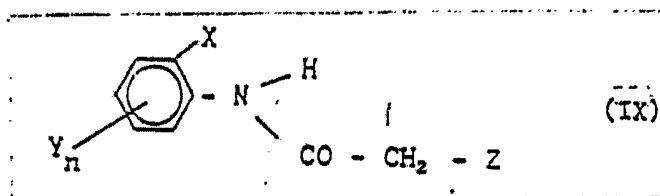


Las N-halogenometil-halogenoacetanilidas a emplear como productos de partida en el procedimiento (a) están en general definidas por la fórmula (VII). En ésta fórmula son X e Y iguales ó diferentes y están preferentemente por alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono. Z está preferentemente por los halógenos cloro ó bromo y el índice n tiene el significado arriba indicado.
 15

Las N-halogenometil-halogenoacetanilidas de fórmula (VII) son conocidas ó se pueden obtener según métodos conocidos (véanse patentes US 3 630 716 y 3 637 847). Se obtienen, por ejemplo,
 20 haciendo reaccionar las correspondientes anilinas con paraformal-

dehido en presencia de cantidades catalíticas de hidróxido potásico y mezclando las fenilazometinas que se forman con un haluro halogenoacetílico, por ejemplo, cloruro cloroacetílico.

Las N-halogenometil-halogenoacetanilidas de fórmula (VII) se pueden obtener también según un nuevo procedimiento haciendo reaccionar las conocidas halogenoacetanilidas de fórmula



donde

X, Y, Z y n tienen los significados arriba indicados, con como mínimo 1 mol de formaldehído ó sustancias cededoras de formaldehído, por ejemplo, paraformaldehído, y un agente de halogenización tal como un hidrácido halogenado ó un haluro de ácido inorgánico ó bien orgánico, así como un aceptor de agua, por ejemplo, sulfato sódico, en forma en sí conocida a temperaturas entre -10°C y 150°C, preferentemente entre 10 y 70°C, en caso dado en presencia de un disolvente orgánico inerte, por ejemplo, tolueno (véanse las publicaciones alemanas DOS 2 119 518 y 2 210 603). Al emplear haluros de ácido inorgánicos, tal como, por ejemplo, cloruro tionílico, se puede prescindir del empleo de un aceptor de agua especial (véanse también los ejemplos de preparación).

Los heterociclos a emplear además como productos de partida están en general definidos por la fórmula(VIII) En ésta fórmula está R preferentemente por los restos azolilo, en caso dado sustituidos, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,2,3-triazol-1-ilo; 1,3,4-triazol-1-ilo y 1,2,3,4-tetrazol-1-ilo, así como por pirrol-1-ilo, en caso dado sustituido. Como sustituyentes entran preferentemente en consideración: Halógeno, especialmente fluor, cloro y bromo, así como alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. M está preferentemente por hidrógeno y los metales alcalinos sodio y potasio.

Los heterociclos de fórmula(VIII) son compuestos en general conocidos en la química orgánica.

Para la reacción según el procedimiento (a) entran en consideración como diluyentes, preferentemente, los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente las cetonas, tales como dietilcetona, especialmente metilisobutilcetona; los nitrilos, tales como propionitrilo, en especial acetónitrilo; los éteres, tales como tetrahidrofurano ó dioxano; los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como éter de petróleo, benceno, tolueno ó xileno, los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metilénico, tetraclorocarbono, cloroformo ó clorobenceno; los ésteres, tal como éster acético; y las formamidas, tal como especialmente dimetilformamida.

Como aceptores de ácido se pueden emplear en el procedimiento (a) todos los aceptores de ácido inorgánicos y orgá-

nicos generalmente utilizados. Entre éstos se encuentran preferentemente los carbonatos alcalinos, por ejemplo, el carbonato sódico, carbonato potásico e hidrogenocarbonato sódico, además, las alquilaminas terciarias inferiores; aralquilaminas, aminas aromáticas ó cicloalquilaminas, tales como, por ejemplo, trietilamina, dimetilbencilamina, piridina y diazabicyclooctano. También es posible emplear un exceso correspondiente de azol, bajo lo cual se entiende, en el presente caso, un compuesto de fórmula (VIII).

10 Las temperaturas de reacción se pueden variar en el procedimiento (a) dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre unos 0 y 120°C, preferentemente entre 20 y 80°C.

15 En la realización del procedimiento (a) se emplean por 1 mol de los compuestos de fórmula (VII) preferentemente 1 hasta 2 moles del heterociclo de fórmula (VIII) y 1 mol de acceptor de ácido. Para aislar los compuestos de fórmula (IV) se filtra la mezcla de reacción, el filtrado se lava con agua, se seca y concentra. El residuo se purifica en caso dado por cristalización fraccionada ó destilación.

20 En una forma de elaboración especial se enfría la mezcla de reacción a unos 0°C, se filtra y en el filtrado se introduce hidrógeno clorado a 5 hasta -15°C. Las sales de cloruro precipitadas se separan por succión, se lavan con un disolvente orgánico, por ejemplo, éster acético y se reparten en una mezcla
25 de un disolvente orgánico, por ejemplo, éster acético y agua, en

un pH alrededor de 12. La fase orgánica se separa y los compuestos de fórmula (IV) se aíslan en la forma usual.

5 Para la obtención de las sales de adición de ácido de los compuestos de fórmula (IV) entran en consideración todos los ácidos que conducen a sales fisiológicamente compatibles. Entre éstos se encuentran preferentemente los hidrácidos halogenados, tales como, por ejemplo, el ácido clorhídrico y el ácido bromhídrico, en especial el ácido clorhídrico, además, el ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, los ácidos carboxí-
10 licos e hidroxicarboxílicos mono- y bifuncionales, tales como, por ejemplo, el ácido acético, ácido maléico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico, así como los ácidos sulfónicos, tales como, por ejemplo, el ácido p-toluenosulfónico y el ácido
15 1,5-naftalendisulfónico.

Las sales de los compuestos de fórmula (IV) se pueden obtener en forma sencilla según los métodos de formación de sal usuales, por ejemplo, por disolución de un compuesto de fórmula (IV) con un disolvente inerte adecuado y adición del ácido, por
20 ejemplo, ácido clorhídrico, y aislar en forma conocida, por ejemplo, por separación por filtración y, en caso dado, purificar por lavado con un disolvente orgánico inerte.

Para la obtención de los complejos de sal metálica de los compuestos de fórmula (IV) entran preferentemente en conside-
25 ración los metales de los grupos principales II hasta IV y de los

grupos secundarios I y II, así como IV hasta VIII, siendo mencionados, como ejemplo, el cobre, zinc, manganeso, magnesio, estaño, hierro y níquel. Como aniones de las sales entran aquellos en consideración que se derivan de los ácidos fisiológicamente compatibles y que conducen a sales fisiológicamente compatibles.

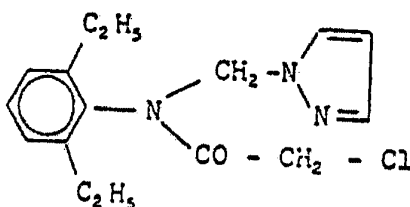
Entre éstos se encuentran preferentemente los hidrácidos halogenados, tales como, por ejemplo, el ácido clorhídrico y el ácido bromhídrico, además el ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido sulfúrico.

Los complejos de sal metálica de los compuestos de fórmula (IV) se pueden obtener en forma sencilla según métodos usuales, así, por ejemplo, por disolución de la sal metálica en alcohol, por ejemplo, como etanol, y adición al compuesto de fórmula (IV). Los complejos de sal metálica se pueden aislar en forma conocida, por ejemplo, por separación por filtración y, en caso dado, purificar por recristalización.

La obtención práctica de las acetanilidas de fórmula (IV) se desprende de los ejemplos siguientes.

Ejemplo 3

20



A 274,2 g (1 mol) de 2,6-dietil-N-clorometil-cloroacetanilida en 250 cc de éster acético anhidro se agrega bajo agitación una mezcla de 68 g (1 mol) de pirazol y 106 g (1,05 moles) de trietilamina en 150 cc de éster acético anhidro con lo que la temperatura sube a 30°C. Se sigue agitando durante 1 hora a temperatura ambiente. Para la elaboración se ofrecen dos posibilidades:

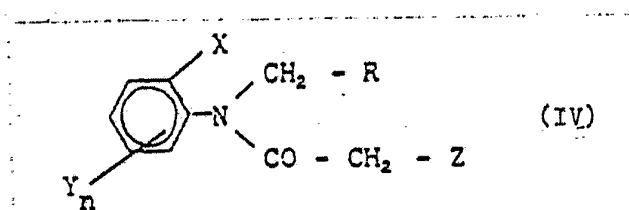
1) La mezcla de reacción se filtra, el filtrado se lava neutro con agua, se seca sobre sulfato sódico y se evapora en vacío. Después de una cristalización fraccionada con ligroina se obtienen 171,2 g (56 % de la teoría) de 2,6-dietil-N-(pirazol-1-il-metil)-cloroacetanilida del punto de fusión 67°C en forma de cristales incoloros.

2) La mezcla de reacción se enfría a 0°C se filtra y el residuo de filtración se lava ulteriormente con 10 cc de éster acético frío. En el filtrado se introducen a 0 hasta -10°C 50 g (1,4 moles) de clorohidrogeno secado. A continuación se separa por succión las sales de hidrocioruro precipitadas, se lavan con 50 cc de éster acético frío y el residuo sólido se reparte entre 0,5 litros de éster acético y 0,5 litros de solución acuosa de hidróxido sódico con un pH de 12. La fase orgánica se separa, se lava dos veces, cada una con 0,5 litros de solución de cloruro sódico, se seca sobre sulfato sódico y se evapora en vacío. El residuo oleinoso incoloro se mezcla con 60 cc de bencina con lo que cristaliza. Se obtienen 220,2 g (72 % de la teoría) de 2,6-dietil-N-

(pirazol-1-il-metil)-cloroacetanilida del punto de fusión 67°C en forma de cristales incoloros.

En forma análoga se obtienen los compuestos mencionados en la tabla a continuación:

T A B L A 1



Ejemplo Nr.	X	Yn	Z	R	Punto de fusión (°C)
4	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	1,2,4-triazol-1-ilo	112
10	i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	Cl	pirazol-1-ilo	134
6	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	1,2,4-triazol-1-ilo	92
7	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	pirazol-1-ilo	57
8	C ₂ H ₅	4,6-(CH ₃) ₂	Cl	pirazol-1-ilo	82
9	CH ₃	4,6-(CH ₃) ₂	Cl	pirazol-1-ilo	92
15	C ₂ H ₅	4-CH ₃ ,	Cl	pirazol-1-ilo	78
		6-C ₂ H ₅			
11	i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	Cl	1,3,4-triazol-1-ilo	196

T A B L A 1 (continuación)

Ejemplo Nr.	X	Yn	Z	R	Punto de fusión (°C)	
5	12	i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	Cl	1,2,4-triazol- 1-ilo	138
	13	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	pirrol-1-ilo	aceite
	14	i-C ₃ H ₇	---	Cl	1,2,4-triazol- 1-ilo	118
10	15	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	1,2,3,4-tetrazol- 1-ilo	aceite
	16	i-C ₃ H ₇	---	Cl	pirazol-1-ilo	aceite
	17	C ₂ H ₅	---	Cl	1,2,4-triazol- 1-ilo	81
	18	CH ₃	6-CH ₃	Cl	pirazol-1-ilo	82
15	19	CH ₃	6-CH ₃	Cl	1,2,4-triazol- 1-ilo	110
	20	CH ₃	5-CH ₃	Cl	1,2,4-triazol- 1-ilo	aceite
	21	CH ₃	---	Cl	pirazol-1-ilo	56
20	22	CH ₃	---	Cl	1,2,4-triazol- 1-ilo	88
	23	CH ₃	5-CH ₃	Cl	pirazol-1-ilo	aceite
	24	CH ₃	3-CH ₃	Cl	1,2,4-triazol- 1-ilo	114
	25	CH ₃	3-CH ₃	Cl	pirazol-1-ilo	102
25	26	C ₂ H ₅	6-CH ₃	Cl	pirazol-1-ilo (xHCl)	87
	27	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	pirazol-1-ilo (xHCl)	67

T A B L A 1 (continuación)

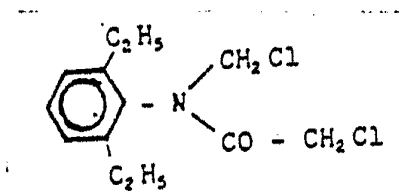
Ejemplo Nr.	X	Yn	Z	R	Punto de fusión (°C)	
5	28	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	3,5-dimetil- pirazol-1-ilo	111
	29	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	bromo-metil- pirazolilo	145
	30	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	3-cloro-1,2,4- triazol-1-ilo	110
10	31	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	3,5-dimetil- pirazol-1-ilo	90
	32	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	3-metil-pira- zol-1-ilo	89
15	33	C ₂ H ₅	6-CH ₃	Cl	3-metil-pira- zol-1-ilo	113
	34	C(CH ₃) ₃	---	Cl	pirazol-1-ilo	aceite
	35	C(CH ₃) ₃	---	Cl	1,2,4-triazol- 1-ilo	118
20	36	C ₂ H ₅	6-CH ₃	Cl	bromo-metil- pirazolilo	80
	37	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	4-cloro-pira- zol-1-ilo	91
	38	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	3-cloro-1,2,4- triazol-1-ilo	121
25	39	C ₂ H ₅	6-CH ₃	Cl	2,4,5-tricloro- imidazol-1-ilo	158
	40	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	4-cloro-pirazol- 1-ilo	110
30	41	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	1,2,3,4-tetrazol- 1-ilo	110

T A B L A 1 (continuación)

Ejemplo Nr.	X	Yn	Z	R	Punto de fusión (°C)
42	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Br	pirazol-1-ilo	68
5 43	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Br	pirazol-1-ilo	67
44	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	imidazol-1-ilo	aceite
45	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Br	1,2,4-triazol- 1-ilo	90
10 46	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Br	1,2,4-triazol- 1-ilo	78

Preparación de los productos de partida

Ejemplo 3^a



(variante α)

15 A una solución de 225,7 g (1 mol) de 2,6-dietil-cloro-
acetanilida en 1,5 litros de tolueno se agregan 45 g (1,5 moles)

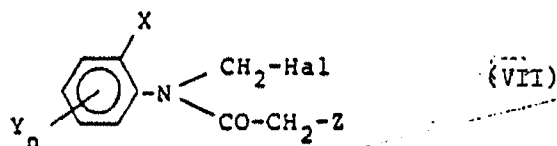
de paraformaldehído. Se calienta a 40°C y bajo agitación se gotean 179 g (1,5 moles) de cloruro tionílico con lo que se inicia un vivo desarrollo de gas. Se sigue agitando a 40°C hasta terminar el desarrollo de gas. Después se filtra y el filtrado se concentra en vacío. Después de desgasificar el residuo en alto vacío se obtienen 268,7 g (98 % de la teoría) de 2,6-dietil-N-clorometil-cloroacetanilida como aceite incoloro.

(Variante β)

A una solución de 225,7 g (1 mol) de 2,6-dietil-cloroacetanilida en 1,5 litros de tolueno anhidro se agregan 45 g (1,5 moles) de paraformaldehído y 100 g de sulfato sódico anhidro. Bajo agitación y calentamiento a 50°C se introduce clorohidrógeno secado hasta que halla desaparecido la suspensión lechosa del paraformaldehído. Después se agregan nuevamente 100 g de sulfato sódico anhidro, se sigue agitando durante 1 hora a 50°C y se filtra. El filtrado se concentra en vacío. Después de desgasificar el residuo se obtienen 263,2 g (96 % de la teoría) de 2,6-dietil-cloroacetanilida como aceite incoloro.

Análogo al ejemplo 2 a se obtienen los compuestos de la tabla 2 a continuación.

T A B L A 2

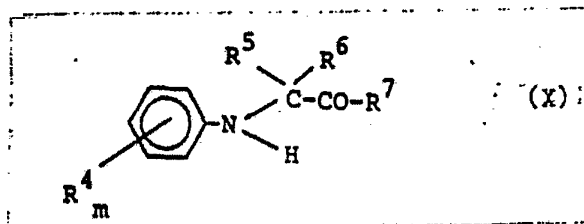


Ejemplo Nr.	X	Yn	Z	Hal	Punto de fusión ó bien índice de refracción
5					
5.a	i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	Cl	Cl	no aislado
6.a	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	Cl	91
8.a	C ₂ H ₅	4,6-(CH ₃) ₂	Cl	Cl	no aislado
9.a	CH ₃	4,6-(CH ₃) ₂	Cl	Cl	"
10					
10.a	C ₂ H ₅	4-CH ₃ 6-C ₂ H ₅	Cl	Cl	"
14.a	i-C ₃ H ₇	-	Cl	Cl	90
17.a	C ₂ H ₅	-	Cl	Cl	no aislado
18.a	CH ₃	6-CH ₃	Cl	Cl	88
15					
20.a	CH ₃	5-CH ₃	Cl	Cl	no aislado
24.a	CH ₃	3-CH ₃	Cl	Cl	40
34.a	C(CH ₃) ₃	-	Cl	Cl	no aislado
42.a	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Br	Br	"
43.a	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Br	Br	"

Las acetanilidas de fórmula (IV) ó bien sus sales de adición de ácido y complejos de sal metálica muestran fuertes efectos herbicidas, especialmente contra las hierbas. Por lo tanto se pueden emplear para combatir selectivamente las hierbas malas y, en especial las hierbas malas gramíneas.

Las acetanilidas de fórmula (V) de efecto herbicida tampoco son hasta ahora conocidas. Se pueden obtener, sin embargo, haciendo reaccionar

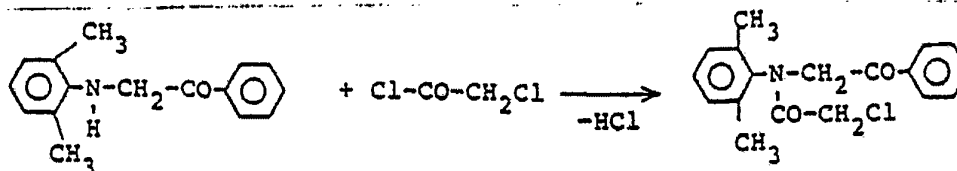
b) N-acilmetilanilinas de fórmula



donde

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y m tienen los significados arriba indicados, con cloruro cloroacetílico en presencia de un diluyente.

15 Empleado 2,6-dimetil-N-benzoilmetil-anilina y cloruro cloroacetílico como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción del procedimiento (b) mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Las N-acilmetil-anilinas a emplear como productos de partida en el procedimiento (b) están en general definidas por la fórmula (X). En ésta fórmula está R^4 preferentemente por alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 6, especialmente 1 hasta 4 átomos de carbono, halógeno, especialmente fluor, cloro y bromo, halogenoalquilo con hasta 3 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno iguales ó diferentes, entrando en consideración como halógeno especialmente el fluor y el cloro, siendo mencionados como ejemplo, el trifluormetilo; además, preferentemente, alquiltio y alquilsulfonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono en la parte alquilo, así como aminosulfonilo, ciano y nitro, R^5 y R^6 son iguales ó diferentes y están preferentemente por hidrógeno, alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógeno, especialmente fluor, cloro y bromo, halogenoalquilo con hasta 3 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno iguales ó diferentes, entrando en consideración como halógeno especialmente el fluor y el cloro, así como preferentemente fenilo, en caso dado una ó varias veces sustituido, entrando en consideración como sustituyentes los restos mencionados para R^4 . R^7 está preferentemente por alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 6, especialmente 1 hasta 4 átomos de carbono, así como por fenilo, en caso dado una ó varias veces sustituido, entrando en consideración como sustituyentes preferentemente los restos ya mencionados para R^4 , así como fenilo y fenoxi, que asimismo pueden estar sustituidos por R^4 .

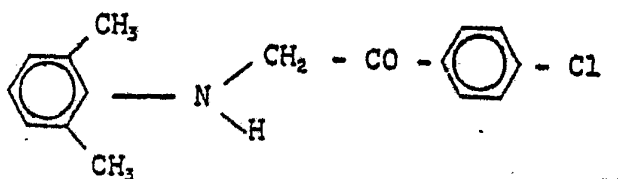
Las N-acilmetil-anilinas de fórmula (X) son conocidas (véase, entre otros, Chem. Ber. 25, 2865 (1892) así como Chem. Soc. 1943, 63) ó se pueden obtener según métodos en sí conocidos. Se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar anilinas con α -halogenocetonas en presencia de un disolvente orgánico, tal como, por ejemplo, etanol (véanse también los ejemplos de obtención).

Como diluyentes entran en consideración para la reacción según el procedimiento (b) preferentemente los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente las cetonas, tal como dietilcetona, especialmente la acetona y metil-etilcetona; los nitrilos, tal como propionitrilo, especialmente acetonitrilo; los éteres, tales como tetrahidrofurano ó dioxano; los hidrocarburos aromáticos, tales como éter de petróleo, benceno, tolueno ó xileno; los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metilénico, tetraclorocarbono, cloroformo ó clorobenceno; y los ésteres, tales como éster acético.

Las temperaturas de reacción se pueden variar en la realización del procedimiento (b) dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 120°C, preferentemente entre 20 y 100°C.

En la realización del procedimiento (b) se emplean preferentemente por 1 mol del compuesto de fórmula (X) 1 hasta 3 moles de cloruro cloroacético. El aislamiento del compuesto de fórmula (V) se efectúa en la forma usual.

Preparación del producto de partida

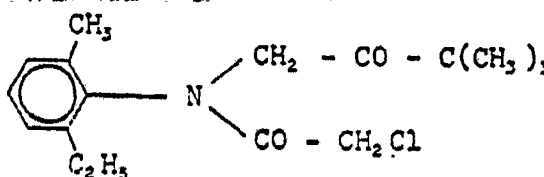


5

46,7 g (0,2 moles) de ω -bromo-4-cloroacetofenona en 40 cc de etanol se agregan a 48,4 g (0,4 moles) de 2,6-dimetilanilina en 40 cc de etanol y se calienta durante 20 minutos a 50°C. Después se enfría a 0°C, los cristales formados se separan por filtración y se lava ulteriormente con poco etanol. Se obtienen 30 g (55 % de la teoría) de 2,6-dimetil-N-(4-clorobenzoylmetil)-anilina del punto de fusión 82°C.

10

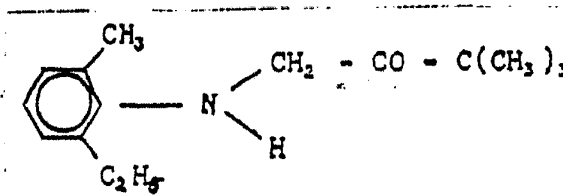
Ejemplo 48



23,3 g (0,1 mol) de 2-etil-6-metil-N-pivaloilmetil-anilina se disuelven en 100 cc de benceno y se mezcla con 24 cc (0,3 moles) de cloruro cloroacetilico. Después se agita durante

15 horas bajo reflujo y se concentra por separación por destilación en vacío del disolvente y del cloruro cloroacetílico en exceso. El residuo oleaginoso se agita con éter de petróleo, se decanta, se agita con carbón activo, se filtra y se concentra en vacío. El residuo se agita con N-hexano, el producto sólido resultante se separa por succión y se seca. Se obtienen 13,7 g (45 % de la teoría) de 2-etil-6-metil-N-pivaloilmetil-cloroacetanilida del punto de fusión 86°C.

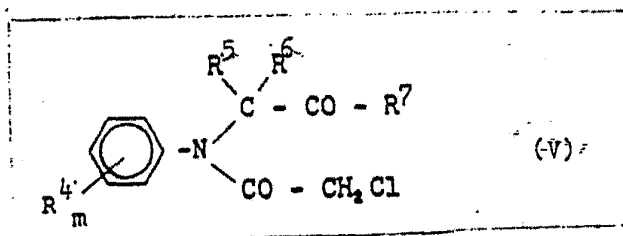
Obtención del producto de partida



108 g (0,8 moles) de 2-etil-6-metil-anilina y 53,8 g (0,4 moles) de monocloropinacolina se calientan en 300 cc de tolueno durante 25 horas a 110°C. Se deja enfriar, se filtra, el filtrado se lava con agua y se seca sobre sulfato sódico y se concentra por separación por destilación en vacío del disolvente. El residuo se destila fraccionadamente. Se obtienen 24,1 g (26 % de la teoría de 2-etil-6-metil-N-pivaloilmetil-anilina del punto de ebullición 138 hasta 150°C/0,7 mm y un índice de refracción de $n_D^{20} = 1,5168$.


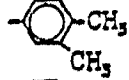
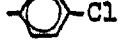
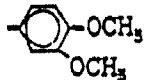





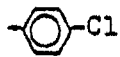

En forma análoga se obtienen los compuestos mencionados en la tabla 3 a continuación.

T A B L A 3



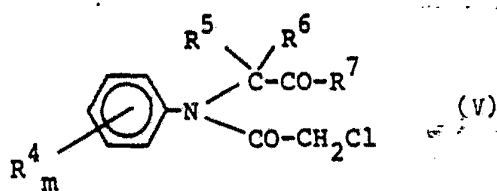
5	Ejemplo Nr.	R ⁴ _m	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Punto de fusión (°C) ó bien índice de refracción
	49	2-CH ₃	H	H		138
	50	2-CH ₃	H	H		140
10	51	2,6-(C ₂ H ₅) ₂	H	H		134
	52	2,6-(C ₂ H ₅) ₂	H	H		116
	53	2-Cl	H	H		124
	54	2,6-(CH ₃) ₂	H	H		100
	55	4-Cl	H	H		114
15	56	2,6-(CH ₃) ₂	CH ₃	H	CH ₃	104
	57	2,6-(C ₂ H ₅) ₂	H	H		200
	58	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ , 4-CH ₃	H	H		112

T A B L A 3 (continuación)

Ejempl plo Nr.	R ⁴ _m	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Punto de fusión (°C) ó bien índice de refrac- ción
5					
59	2,6-(C_2H_5) ₂	H	H		140
60	2,6-(CH_3) ₂	H	H		90
61	2- C_2H_5 , 6- CH_3	H	H		70
62	2,6-(CH_3) ₂	H	H		114
10					
63	2- C_2H_5 , 4,6-(CH_3) ₂	H	H		$n_D^{20} = 1,5680$
64	2,6-(CH_3) ₂	H	H		104
65	2,4,6-(CH_3) ₃	H	H		134
66	2,4,6-(CH_3) ₃	H	H		$n_D^{20} = 1,5610$
15					
67	2,6-(CH_3) ₂	H			149
68	2,6-(CH_3) ₂	H	CH_3		84











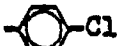
En forma análoga se pueden obtener los compuestos mencionados en la tabla 4 a continuación.

T A B L A 4



Ejem- plo Nr.	R ⁴ _m	R ⁵	R ⁶	R ⁷	
5					
69	3,5-(CF ₃) ₂	H	H		
70	2,6-(CH ₃) ₂	H	H		
71	2,6-(CH ₃) ₂	H	H		
72	2,6-(CH ₃) ₂	H	H		
10	73	2,6-(CH ₃) ₂ , 4-SO ₂ NH ₂	H	H	
74	2-Cl, 6-CH ₃	H	H		
75	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃		
76	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃		
15	77	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
78	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃		
79	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃		
80	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	H	CH ₃		
81	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	H	CH ₃		

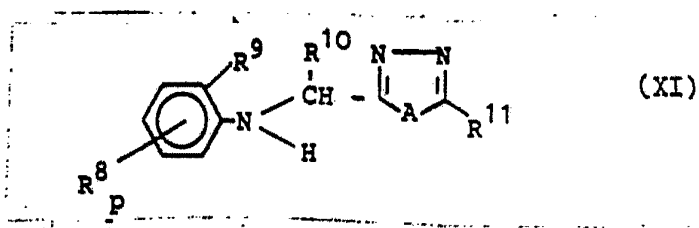
T A B L A 4 (continuación)

Ejem- plo Nr.	R ⁴ _m	R ⁵	R ⁶	R ⁷
5 82	2,6-(CH ₃) ₂	H		
83	2,6-(CH ₃) ₂	H		
84	2,6-(CH ₃) ₂	H		
85	2,6-(CH ₃) ₂	H		
86	2,6-(CH ₃) ₂	H		
10 87	2,6-(CH ₃) ₂	H	CH ₃	

Las acetanilidas de fórmula (V) tienen fuertes propiedades herbicidas. Por lo tanto son adecuadas para combatir las hierbas malas. En especial se pueden emplear para combatir selectivamente las hierbas malas y las gramíneas.

15 Las acetanilidas de fórmula (VI) de efecto herbicida tampoco son hasta ahora conocidas. Se pueden obtener, sin embargo, si

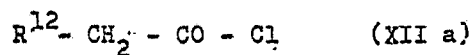
c) N-azolilalquilanilina de fórmula



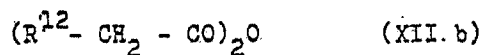
donde

R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , A y p tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con cloruros ó bien anhídridos de ácido halogenoacético de fórmula

5



ó bien

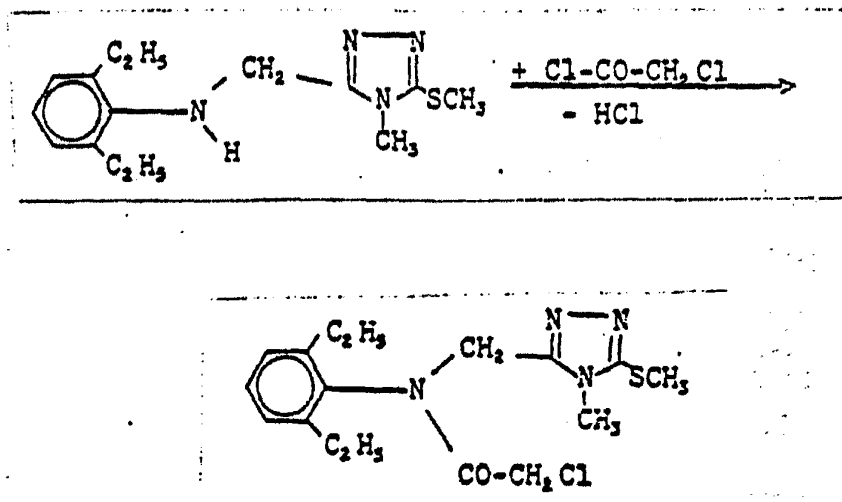


donde

10 R^{12} tiene el significado arriba indicado, en presencia de un diluyente, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido.

15 Empleado 2,6-dietil-N-(3-metil-4-metil-1,2,4-triazol-5-il-metil)-anilina y cloruro cloroacético como productos de partida, se puede representar el desarrollo de la reacción

del procedimiento (c) mediante el siguiente esquema de reacción:



Las N-azolilalquilanilinas necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (c) están en general definidas por la fórmula (XI). En ésta fórmula está A preferentemente por oxígeno, azufre ó la agrupación $-\text{NR}^{13}$, donde R^{13} significa preferentemente hidrógeno, alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono, así como arilo con 6 hasta 10 átomos de carbono, especialmente fenilo, pudiendo cada uno de éstos restos arilo estar sustituido por halógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 ó 2 átomos de carbono, alquiltio con 1 ó 2 átomos de carbono, ciano, nitro y/ó halogenoalquilo con hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de

halógeno iguales ó diferentes, siendo mencionados como halógeno especialmente el fluor y el cloro. R^{10} está preferentemente por hidrógeno ó metilo. R^{11} está en la fórmula (XI) preferentemente por hidrógeno, alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono, halogenoalquilo con hasta 3 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno iguales ó diferentes, estando por halógeno especialmente fluor y cloro, siendo mencionado como ejemplo, el trifluormetilo, además, preferentemente alquerilo y alquinilo con 2 hasta 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono, así como halógeno, especialmente fluor, cloro ó bromo. R^{11} está además preferentemente por arilo con 6 hasta 10 átomos de carbono, especialmente fenilo, pudiendo cada uno de éstos restos arilo estar sustituido por halógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 ó 2 átomos de carbono, alquiltio con 1 ó 2 átomos de carbono, ciano, nitro y/ó halogenoalquilo con hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno iguales ó diferentes, estando por halógeno especialmente fluor ó cloro y siendo mencionado especialmente el trifluormetilo como ejemplo del halogenoalquilo. R^{11} está, además, preferentemente por aralquilo con 6 hasta 10 átomos de carbono en la parte arilo y 1 hasta 4 átomos de carbono en la parte alquilo, especialmente bencilo, donde cada uno de éstos restos aralquilo puede estar sustituido en la parte arilo por halógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcóxi con 1 ó 2 átomos de carbono, alquiltio con 1 ó 2 átomos de carbono, ciano, nitro y/ó halogenoalquilo

con hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno iguales ó diferentes, estando como halógeno especialmente el fluor ó cloro y siendo mencionado especialmente el trifluormetilo como ejemplo del halógenoalquilo. Además R^{11} está por las agrupaciones OR^{14} , $-SR^{14}$ y $-NR^{13}R^{14}$, donde R^{13} está preferentemente por aquellos restos que más arriba yá se han mencionado preferentemente para éste resto, R^{14} está en éstas agrupaciones por hidrógeno, alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con hasta 3 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno iguales ó diferentes, estando como halógeno especialmente fluor y cloro, siendo mencionado como ejemplo, el trifluormetilo, además, preferentemente, alqueno y alquino con 2 hasta 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono, así como aralquilo con 6 hasta 10 átomos de carbono en la parte arilo y 1 hasta 4 átomos de carbono en la parte alquilo, especialmente bencilo, pudiendo cada uno de éstos restos aralquilo estar sustituido en la parte arilo por halógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 ó 2 átomos de carbono, alquiltio con 1 ó 2 átomos de carbono, ciano, nitro y/ó halógenoalquilo con hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno iguales ó diferentes, estando como halógenos, especialmente el fluor ó cloro y siendo mencionado especialmente el trifluormetilo como ejemplo para el halógenoalquilo.

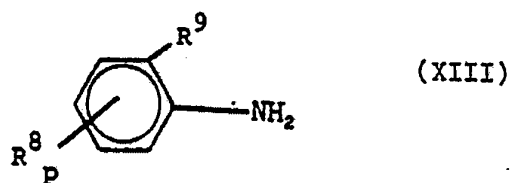
En la fórmula (XI) está R^8 preferentemente por alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono.

R⁹ está en la fórmula (XI) preferentemente por alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono ó por los halógenos fluor, cloro y bromo; el índice p está por los números 0, 1 ó 2.

5

Las N-azolilalquilanilinas de fórmula (XI) necesarias en el procedimiento (c) como productos de partida no son aún conocidas. Se obtienen si

d) anilinas de fórmula



10

donde

R⁸, R⁹ y p tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con derivados de azol de fórmula



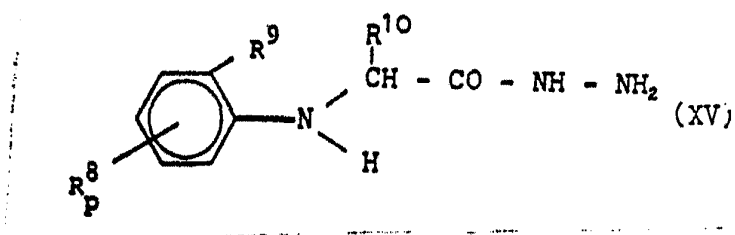
donde

15

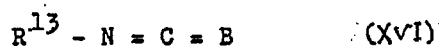
A, R¹⁰ y R¹¹ tienen los significados arriba indicados y

Hal' significa cloro ó bromo, en presencia de un aceptor de ácido,

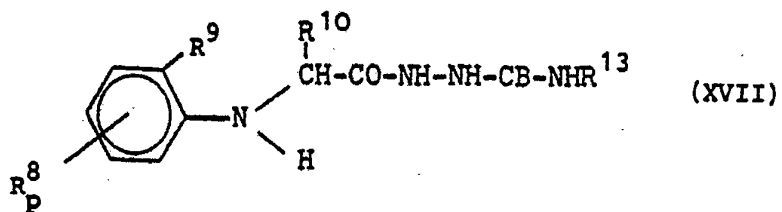
- tal como, por ejemplo, carbonato potásico ó sódico y en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como, por ejemplo, dimetilformamida ó tolueno, a temperaturas entre 20 y 160°C, empleandose preferentemente un exceso de anilina de fórmula(XIII)(véanse también los ejemplos de obtención), ó
5. e) haciendo reaccionar derivados de hidrazina de fórmula



- donde
- R⁸, R⁹, R¹⁰ y p tienen los significados arriba indicados, con
- 10 isocianatos ó bien aceites de mostaza de fórmula

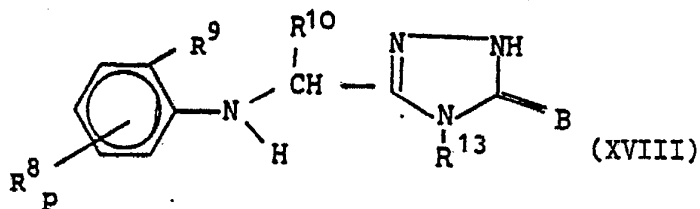


- donde
- B significa oxígeno ó azufre y
- 15 R¹³ tiene los significados arriba indicados, en presencia de un disolvente orgánico, tal como, por ejemplo, de un alcohol, éter ó hidrocarburo, a temperaturas entre 0 y 80°C, los compuestos que se forman de fórmula



donde

5 B, R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} y p tienen los significados arriba indicados, se ciclizan en presencia de una base fuerte, tal como, por ejemplo, lejía sódica ó potásica, y en presencia de un disolvente, tal como por ejemplo, etanol ó agua a temperaturas entre 20 y 100°C, y las triazolonas ó bien triazoltionas formadas, de fórmula



donde

10 B, R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} y p tienen los significados indicados, se hacen reaccionar con haluros de fórmula



donde

Hal' significa cloro ó bromo y

R¹⁵ está por los restos del sustituyente R¹⁴, quedando excluido

el hidrógeno, en presencia de una base fuerte, tal como, por ejemplo, lejía sódica, y en presencia de un disolvente orgánico

5

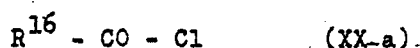
inerte, tal como, por ejemplo, tolueno ó cloruro metilénico, a

temperaturas entre 20 y 80°C, pudiendose trabajar también bajo

catálisis de transferencia de fase con otros reactantes de alquila-
ción, tales como, por ejemplo, sulfato dimetilico (véanse también
los ejemplos de obtención), ó

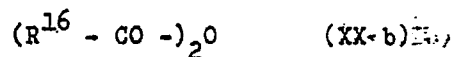
10

f) derivados de hidrazina de fórmula (XV) se hacen reaccionar
con ácido fórmico ó cloruros de ácido ó bien anhídridos de ácido
de fórmulas



ó bien

15

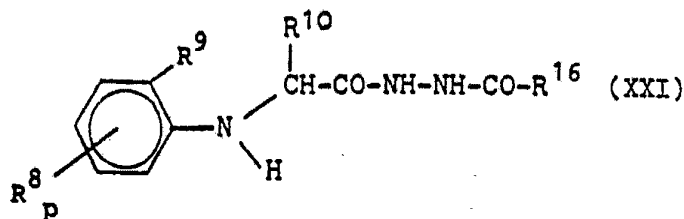


donde

R¹⁶ significa alquilo, halogenoalquilo, alquenoilo, alquinoilo,
cicloalquilo, arilo, en caso dado sustituido ó aralquilo, en caso

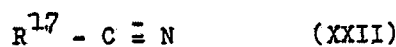
20

dado sustituido, en presencia de un disolvente orgánico inerte,
tal como de un éter, hidrocarburo ó hidrocarburo halogenado, a
temperaturas entre 0 y 50°C y los compuestos que se forman de
fórmula



donde

- R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹⁶ y p tienen los significados arriba indicados, se ciclizan bien con pentasulfuro de difósforo, en forma en sí conocida (véase Chem. Ber. 32, 797 (1899) y J. prakt. Chemie 69, 145 (1904)) a derivados de tiadiazol ó, así mismo en forma conocida, se hacen reaccionar con reactantes disociadores de agua usuales a derivados de oxadiazol (véase a éste respecto Elderfield, Heterocyclic Compounds, volumen 7 (1961)) ó
- 5
- 10 g) derivados de hidrazina de fórmula (XV) se hacen reaccionar con nitrilos de fórmula



donde

- R¹⁷ significa alquilo, halogenoalquilo ó arilo, en caso dado, sustituido en forma en sí conocida a derivados de triazol (véase Chem. Ber. 96, 1064 (1963)), ó
- 15
- h) derivados de hidrazina de fórmula (XV) se hacen reaccionar con iminoéteres de fórmula

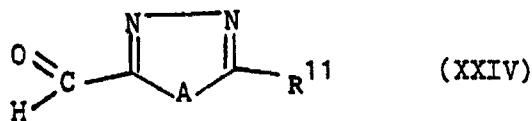


donde

5 R^{16} significa alquilo, halogenoalquilo, alquenoilo, alquínilo, cicloalquilo, arilo, en caso dado sustituido ó aralquilo, en caso dado sustituido, y

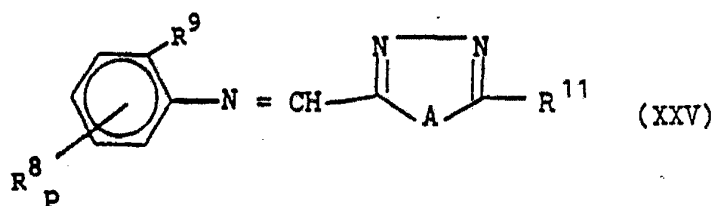
R^{18} significa metilo ó etilo, en forma en sí conocida bajo reflujo y en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como, por ejemplo, etanol, a derivados de oxadiazol, ó

10 j) las anilinas de fórmula (XIII) se hacen reaccionar con azol-aldehidos de fórmula .



donde

15 R^{11} tiene el significado arriba indicado, en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como por ejemplo, tolueno, a temperaturas entre 80 y 120°C, y los compuestos que se forman, de fórmula

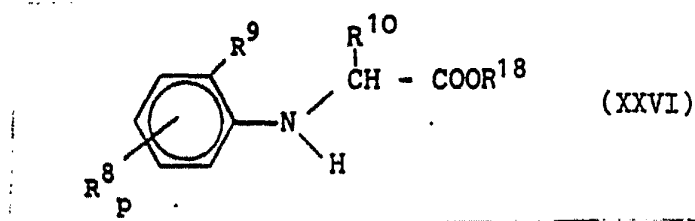


donde

5 A, R⁸, R⁹, R¹¹ y P tienen el significado arriba indicado, se reducen en forma en sí conocida; por ejemplo, por reacción con hidruros complejos, tales como hidruro de sodio-boro, en caso dado en presencia de un disolvente orgánico polar, tal como metanol, a temperaturas entre 0 y 80°C.

10 Los compuestos de fórmulas (XIII) y (XIV) necesarios como productos de partida en el procedimiento (d) son conocidos ó se pueden obtener según procedimientos en principio conocidos (véase Helv. Chim. Acta 55, 19 y sig. (1972), Chem. Ber. 32, 797 y sig. (1899) y Chem. Ber. 96, 1049 y sig. (1963)).

15 Los productos de partida de fórmula (XXV) necesarios como productos de partida en el procedimiento (e) aún no son conocidos. Se pueden obtener, sin embargo, según procedimientos conocidos, haciendo reaccionar ésteres conocidos (véanse entre otros la publicación alemana DOS 2 350 944 y 2 513 730) de fórmula



donde

R^8 , R^9 , R^{10} y p tienen el significado arriba indicado y R^{18} significa metilo ó etilo, con hidrato de hidrazina, preferentemente en presencia de un disolvente orgánico, tal como, por ejemplo, etanol, dioxano ó dimetilformamida, a temperaturas entre 20 y 120°C (véanse también los ejemplos de obtención).

Los componentes de reacción de fórmulas (XVI) y (XIX) necesarios en el procedimiento (e) son compuestos en general conocidos en la química orgánica.

Las sustancias de fórmulas (XXa), (XXb), (XXII) y (XXIII) necesarias en los procedimientos (f), (g) y (h) como componentes de reacción son asimismo conocidos.

Los azol-aldehidos de fórmula (XXIV) empleados en el procedimiento (j) como componentes de reacción son asimismo conocidos ó se pueden obtener según procedimientos en principio conocidos (véase Elderfield, "Heterocyclic Compounds", vol. 7 (1961) y "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 9 (1968)).

Los cloruros ó bien anhídridos de ácido halogenoacético a emplear además como productos de partida en la reacción según

el procedimiento (c) están definidos en general por las fórmulas (XIIa) y (XIIb). En éstas fórmulas está R^{12} preferentemente por cloro, bromo y iodo.

5 Los cloruros y anhídridos de ácido halogenoacético de fórmulas (XIIa) y (XIIb) son compuestos en general conocidos en la química orgánica.

10 Como diluyentes entran en consideración para la reacción (c) preferentemente los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente las cetonas, tales como dietilcetona, en especial la acetona y la metiletilcetona; los nitrilos, tales como propionitrilo, especialmente acetonitrilo; los éteres, tales como tetrahidrofurano ó dioxano; los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como éter de petróleo, benceno, tolueno ó xileno; los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metilénico, tetraclorocarbono, cloroformo ó clorobenceno; 15 y los ésteres, tal como éster acético.

20 El procedimiento (c) se puede realizar en caso dado en presencia de aceptores de ácido (aceptores de hidrógeno clorado). Como tales se pueden emplear todos los aceptores de ácido usuales. Entre éstos se encuentran preferentemente las bases orgánicas, tales como las aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina, ó tal como piridina; además, las bases inorgánicas, tales como, por ejemplo, los hidróxidos alcalinos y los carbonatos alcalinos.

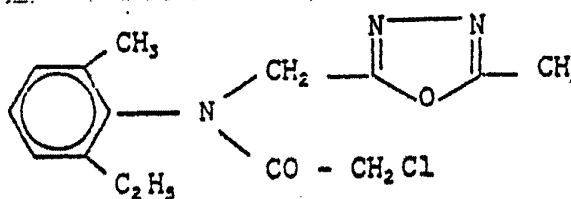
25 Las temperaturas de reacción pueden variar en la reali-

zación del procedimiento (c) dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 120°C, preferentemente entre 20 y 100°C.

5 En la realización del procedimiento (c) se emplean preferentemente por 1 mol del compuesto de fórmula (XI) hasta 1,5 moles de agente de halogenoacetilación y 1 hasta 1,5 moles de aceptor de ácido. El aislamiento de los compuestos de fórmula (VI) se efectúa en la forma usual.

10 La obtención práctica de las acetanilidas de fórmula (VI) se desprende de los siguientes ejemplos.

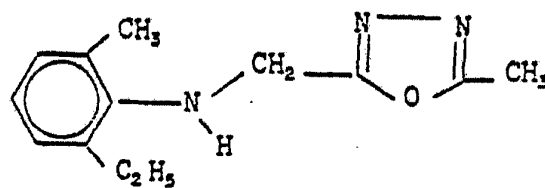
Ejemplo 88



15 16,3 g (0,07 moles) de 2-etil-6-metil-N-/(2-metil-1,3,4-oxadiazol-6-il)-metil/-anilina y 6 g (0,076 moles) de piridina anhidro se calientan en 100 cc de tetrahidrofurano absoluto bajo agitación hasta hervir y gota a gota se mezcla con una solución de 8 g (0,07 moles) de cloruro cloroacetílico en 20 cc de tetrahidrofurano. Terminado el goteo se sigue agitando durante 10 minutos, se concentra por separación por destilación del disolven-

te y el residuo se agita con 150 cc de agua. El producto de reacción que cristaliza se separa por succión, se lava con agua y se seca. Se obtienen 18,7 g (87 % de la teoría) de cristales de color beige de la 2-etil-6-metil-N-[(2-metil-1,3,4-oxadiazol-5-il)-metil]-cloroacetanilida del punto de fusión 67 hasta 70°C.

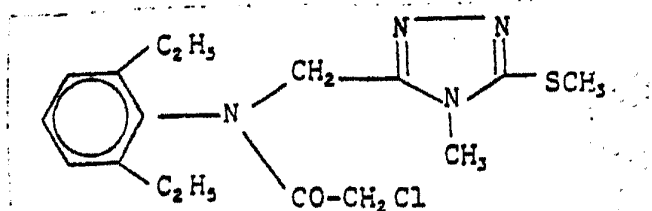
Obtención del producto de partida



Una mezcla de 101,2 g (0,76 moles) de 2-etil-6-metil-anilina, 40 g (0,3 moles) de 2-metil-5-clorometil-1,3,4-oxadiazol, 41,4 g (0,3 moles) de carbonato potásico pulverizado y 76 cc de dimetilformamida se calienta durante 5 horas bajo agitación a 100°C. Después se filtra la mezcla de reacción, el filtrado se diluye con cloruro metilénico y se lava varias veces con agua. La fase cloruro metilénica se seca sobre sulfato de sodio y se concentra en vacío por separación por destilación del disolvente. El residuo se destila en vacío. Se obtienen 46,8 g (67,5 % de la teoría) de aceite amarillento de la 2-etil-6-metil-N-[(2-metil-1,3,4-oxadiazol-5-il)-metil]-anilina del punto de ebullición 140 hasta 142°C/0,1 mm en una pureza del 94 % (determinado por cromatografía).

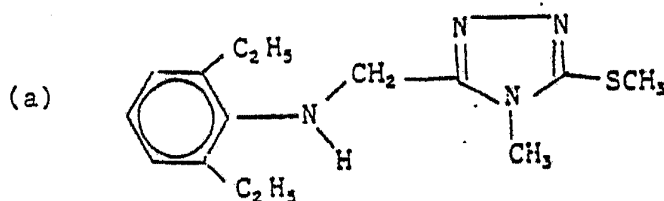
tografía de gas).

Ejemplo 89

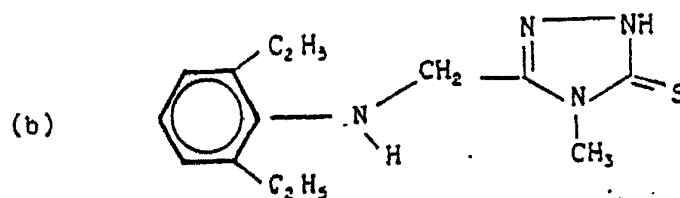


5 g (0,017 moles) de 2,6-dietil-N-[(1-metil-2-metil-
5 tio-1,3,4-triazol-5-il)-metil]-anilina y 1,6 g (0,02 moles) de
piridina se agitan en 100 cc de tetrahidrofurano absoluto y a
temperatura ambiente se mezcla gota a gota con 2,3 g (0,02 moles)
de cloruro cloroacético, con lo que la temperatura sube a unos
30°C. Se agita durante 2 horas, se concentra parcialmente por
10 separación por destilación del disolvente y se mezcla con agua. El
producto cristalizado se separa por succión, se seca y se recrista-
liza en diisopropiléter/éster acético. Se obtienen 5 g (80 % de
la teoría) de 2,6-dietil-N-[(1-metil-2-metilthio-1,3,4-triazol-5-
il)-metil]-cloroacetanilida del punto de fusión 121 hasta 123°C.

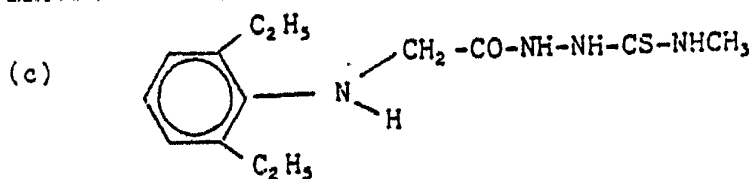
Obtención de las etapas previas



13,9 g (0,05 moles) de 2,6-dietil-N-[(1-metil-2-tiono-
1,3,4-triazol-5-il)-metil]-anilina se agitan rápidamente a tem-
5 peratura ambiente en una mezcla bifásica de 150 cc de tolueno y
40 cc de lejía sódica al 50 % bajo adición de 1,5 g de cloruro
trietil-bencilamónico (TEBA) como catalizador y, gota a gota se
mezcla con 6,3 g (0,05 moles) de sulfato dimetilico con lo que la
temperatura sube a unos 35°C. Se agita durante 5 horas, se separa
10 la fase toluénica, se lava varias veces con agua, se seca sobre
sulfato sódico y se concentra por separación por destilación del
disolvente. El aceite que queda se hace cristalizar mediante adi-
ción de éter de petróleo. Después de la recrystalización en éter
de petróleo se obtienen 6,7 g (40 % de la teoría) de 2,6-dietil-
15 N-[(1-metil-2-metiltio-1,3,4-triazol-5-il)-metil]-anilina del
punto de fusión 65 hasta 67°C.

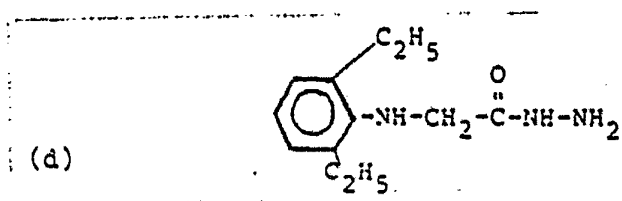


29,6 g (0,1 mol) de 1-metil-4-[(2,6-dietil-anilino)-
acetil]-tiosemicarbazida se suspenden en 150 cc de etanol y des-
pués de agregar 7 g de hidróxido potásico en 20 cc de agua se
5 calienta durante 1 hora bajo reflujo. Después se separa por des-
tilación la mayor parte del disolvente y el residuo se mezcla
con 250 cc de agua. Después de acidificar con ácido acético gla-
cial a un pH de 5 se separa por succión el precipitado que se for-
ma y se lava a fondo con agua. Después de secar se obtienen
10 27 g (97 % de la teoría) de 2,6-dietil-N-[(1-metil-2-tiono-1,3,4-
triazol-5-il)-metil]-anilina del punto de fusión 117 hasta 121°C.



44,2 g (0,2 moles) de hidrazida de ácido 2,6-dietil-

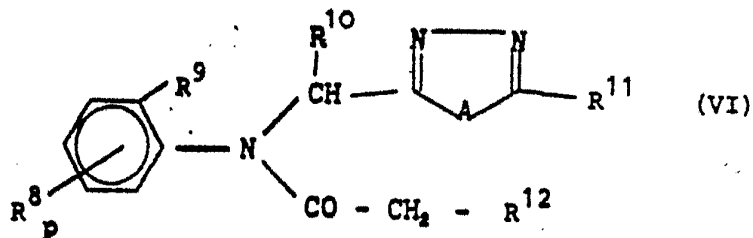
anilino-acético y 14,8 g (0,2 moles) de aceite de mostaza metílico se disuelven en 250 cc de etanol y se calienta durante 1 hora a temperatura de reflujo. Después de enfriar a continuación a temperatura ambiente se separa el precipitado formado por succión y se lava ulteriormente dos veces, cada una con 50 cc de etanol. Después de secar se obtienen 46 g (78 % de la teoría) de 1-metil-4-[(2,6-dietil-anilino)-acetil]-tiosemicarbazida en forma de una sustancia cristalina incolora del punto de fusión 166°C.



58,7 g (0,25 moles) de 2,6-dietil-anilino-acetato de etilo y 25 g de hidrato de hidrazina se dejan reposar en 200 cc de etanol durante 24 horas. Después se concentra por separación por destilación del disolvente y el residuo se agita con agua. Después de secar se obtienen 50,5 g (91 % de la teoría) de cristales incoloros de la hidrazida del ácido 2,6-dietil-anilino-acético del punto de fusión 71 hasta 73°C.

En forma correspondiente se obtienen aquellos compuestos que se mencionan en la tabla 5.

T A B L A 5

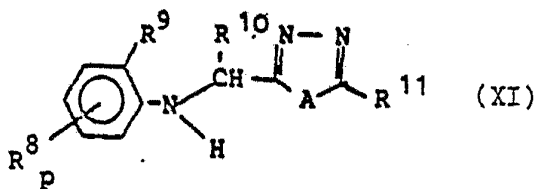


Ejem- plo Nr.	10 R	11 R	9 R	8 R p	A	12 R	Punto de fusión (°C)
5	90	H	CH ₃	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	O	Cl 79-82
	91	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	Cl 91-93
	92	H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	-	O	Cl 102-04
	93	H	-S-CH ₂ -CH=CH ₂	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	N-CH ₃	Cl 67-70
	94	H	-S-CH ₂ -	CH ₃	6-C ₂ H ₅	N-CH ₃	Cl 115-20
10	95	H	C ₂ H ₅	CH ₃	6-C ₂ H ₅	O	Cl 57-59
	96	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	O	Cl 43-47
	97	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	6-C ₂ H ₅	C	Cl aceite vis- coso
	98	H	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃		Cl solidifica- vidriosamente
15	99	H	CH ₃	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	O	Br 80
	100	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅	O	Br 92-94
	101	H	CH ₃	1-C ₃ H ₇	6-1-C ₃ H ₇	O	Cl 135-37

Según uno ó varios de los procedimientos descritos en la solicitud se obtienen los productos de partida mencionados en la tabla a continuación.

T A B L A 6

5



10

15

20

Ejemplo Nr.	R ¹⁰	R ¹¹	R ⁹	R ⁸ _P	A	Punto de fusión (°C) ó bien índice de refracción
XI-1	H	CH ₃	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	O	n _D ²² = 1,540
XI-2	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅	O	n _D ²² = 1,547
XI-3	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	n _D ²² = 1,552
XI-4	H	CH ₃	-(CH ₃) ₃	-	O	52-55
XI-5	H	CH ₃	1-C ₃ H ₇	6-1-C ₃ H ₇	O	96-99
XI-6	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	O	n _D ²² = 1,534
XI-7	H	C ₂ H ₅	CH ₃	6-C ₂ H ₅	O	n _D ²¹ = 1,542
XI-8	H	1-C ₃ H ₇	CH ₃	6-C ₂ H ₅	O	n _D ²¹ = 1,531
XI-9	H	SCH ₃	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	>N-CH ₃	65-57
XI-10	H	S-CH ₂ -CH=CH ₂	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	>N-CH ₃	n _D ²¹ = 1,577
XI-11	H	S-CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -F	CH ₃	6-C ₂ H ₅	>N-CH ₃	aceite viscoso
XI-12	H	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	-N-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	142-143

Las acetanilidas de fórmula (VI) poseen fuertes propiedades herbicidas, especialmente fuertes propiedades herbicidas selectivas. Por lo tanto son adecuadas para combatir las hierbas malas. En especial se pueden emplear para combatir selectivamente las hierbas malas.

5

El antídoto según la presente invención, la 1-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula (I), es especialmente adecuado para la protección de importantes plantas de cultivo, tales como maíz, soja, algodón, remolacha, trigo, arroz y azúcar de caña, contra daños herbicidas por tiolcarbamatos y acetanilidas, especialmente contra daños por las sustancias activas herbicidas de fórmulas (IV), (V) y (VI).

10

Las combinaciones de sustancia activa según la presente invención muestran un efecto muy bueno contra las hierbas malas y las gramíneas en numerosos cultivos de plantas útiles. Por lo tanto se pueden emplear para combatir las hierbas malas en numerosos cultivos de plantas útiles. Bajo hierbas malas se entienden aquí en el más amplio sentido, todas las plantas que crecen en lugares donde son indeseadas.

15

Las combinaciones de sustancia activa según la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, en las plantas siguientes.

20

Hierbas malas dicotiledóneas de las clases: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Geleopsis, Papaver, Centaurea.

5

Cultivos de dicotiledóneas de las clases: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cuburbita.

10

Hierbas malas monocotiledóneas de las clases: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monocharia, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

15

Cultivos de monocotiledóneas de las clases: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Sacharum, Ananas, Asparagus, Allium.

20

Las combinaciones de sustancia activa de la presente invención son especialmente adecuadas para combatir selectivamente las hierbas malas en el maiz, soja, algodón, remolacha, trigo, arroz y azucar de caña.

25

El antídoto de fórmula (I) utilizable según la presente invención se pueden transformar en caso dado en mezcla con las sus-

tancias activas herbicidas con las que se emplea, las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados de suspensión-emulsión, 5 polvos para las semillas, materiales naturales y sintéticos impregnados con la sustancia activa, encapsulamientos finos en sustancias polímeras y en masas de revestimiento para semillas.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con 10 materiales de carga, ésto es, con disolventes líquidos, gases licuificados bajo presión y/ó excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, ésto es, emulsionantes y/ó dispersantes, y/ó agentes espumantes. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales como xileno, tolueno, benceno ó alquilnaftalenos, 15 los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos y cloruro metilénico, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como butanol ó glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la acetona, metiletilcetona, metiliso- 20 butilcetona ó ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetílico, así como el 25

agua.

Como excipientes sólidos entran en consideración:

Los minerales naturales molturados, tales como caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita ó tierra de diatoméas, ó minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico, altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes sólidos para granulados: Minerales naturales rotos y fraccionados, tales como calcita, marmol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicos, así como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines, cascara de nuez de coco, panchas de maiz y tallos de tabaco; como agentes de emulsión y/ó generadores de espuma: Los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácido graso, ésteres polioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicol-éter, alquil-sulfonatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión: por ejemplo, lignina, lixiviaciones sulfíticas y celulosa metilica.

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetilica, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados ó en forma de latex, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como colorantes

de alizarina, azo-metal-ftalocianínicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobalto, molibdeno y zinc.

5 Las formulaciones contienen por lo general entre un 0,1 y 95 % en peso de antídoto ó bién de antídoto y sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90 %.

10 Los antídotos utilizables según la presente invención se pueden emplear como tales ó en forma de sus formulaciones también en mezcla con herbicidas conocidos para combatir las hierbas malas, siendo posible una formulación terminada ó una mezcla en tanque. También es posible una mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras contra la ingestión por pájaros, sustancias de crecimiento, nutrientes de las plantas y
15 medios mejoradores de la estructura del terreno.

Los antídotos ó bién las mezclas de antídotos y sustancias activas utilizables según la presente invención se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones ó de las formas de aplicación preparadas de éstas mediante ulterior diluición, tales como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas
20 y granulados listos para su utilización. La aplicación se realiza en la forma usual, por ejemplo, por riego, inyección, pulverización, esparción, espolvoreo, decapado en seco, decapado en húmedo, decapado en suspensión ó incrustación.

25 El antídoto utilizable según la presente invención

se puede aplicar según los métodos usuales para tales antídotos. Así se pueden aplicar los antídotos utilizables según la presente invención bien antes ó después del herbicida ó junto con el herbicida. Además se pueden proteger las plantas de cultivo
5 contra daños mediante tratamiento de las semillas con el antídoto antes de la sementera (decapado) cuando el herbicida se emplea antes ó después de la siembra. Otra posibilidad de empleo consiste en aplicar el antídoto durante la siembra en el surco del sembrado. Cuando en las plantas se trata de plántones ó esquejes,
10 éstos se pueden tratar con el antídoto antes de su siembra.

Al emplear el antídoto utilizable según la presente invención se aplicaran las cantidades de aplicación localmente usuales para los herbicidas en cuestión. Las cantidades de aplicación de sustancia activa herbicida oscilan entre 0,1 y 5 kg/ha.
15 La cantidad de aplicación de antídoto es independiente del herbicida y de la cantidad de aplicación de la sustancia activa herbicida. Por lo general se encuentran las cantidades de aplicación de antídoto utilizable según la presente invención para el tratamiento de superficies entre 0,1 y 5 kg/ha, preferentemente
20 entre 0,2 y 4 kg/ha. Para el tratamiento de la semillas se encuentran las cantidades de aplicación de los antídotos utilizables según la presente invención por lo general entre 10 y 300 g por kilogramo de semilla, preferentemente entre 25 y 200 g por kilogramo de semilla.

25 En las combinaciones de sustancia activa según la pre-

sente invención pueden oscilar las proporciones en peso entre el antídoto y la sustancia activa entre márgenes relativamente grandes. Generalmente se emplean por una parte en peso de sustancia activa herbicida de fórmula (III), (IV), (V) ó (VI) 0,05 hasta 1,0 partes en peso, preferentemente 0,1 hasta 0,5 partes en peso de antídoto de fórmula (I).

La buena eficacia del antídoto utilizable según la presente invención ó bien de la combinación de sustancias activas según la presente invención se desprende del ejemplo a continuación.

Ejemplo A

Ensayo pre-emergence

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla una parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

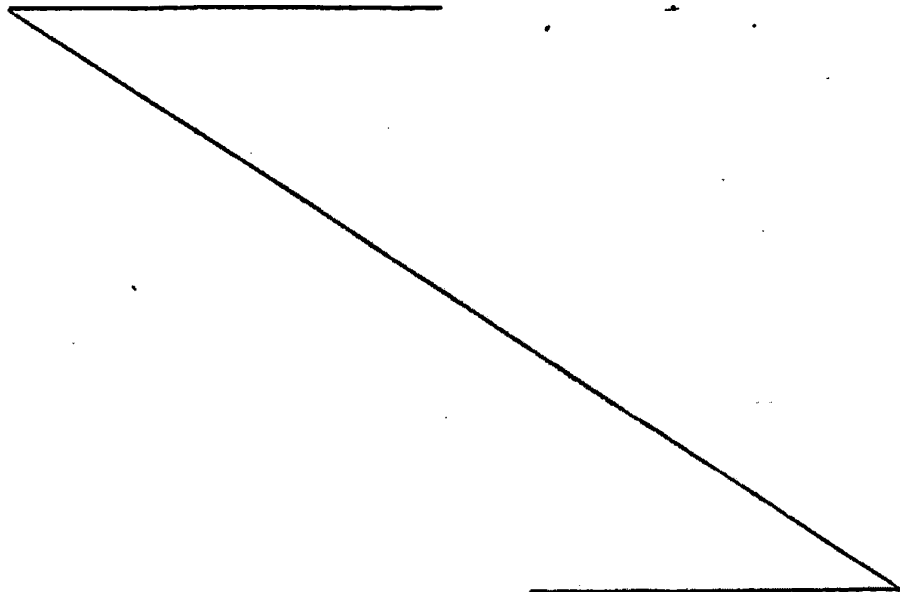
Semillas de las plantas de ensayo se siembran en terreno normal y después de 24 horas se riega con el preparado de sus-

5 tancia activa. Aquí se mantiene convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de área. La concentración de sustancia activa en el preparado no tiene aquí importancia, lo decisivo es solo la cantidad de aplicación de sustancia activa por unidad de área. Después de tres semanas se evalúa el grado de daños de las plantas en porcentos de daños en comparación con el desarrollo del control sin tratar.

Significan:

10 0 % = ningún efecto (igual que el control sin tratar)
100 % = destrucción total

Las sustancias activas, cantidades de aplicación y resultados se desprenden de la tabla a continuación.



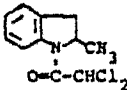
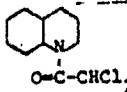
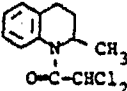
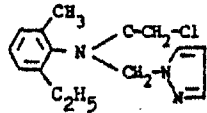
T A B L A A

Ensayo pre-emergence

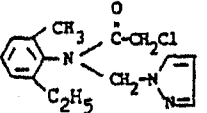
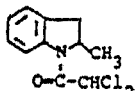
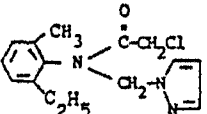
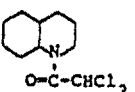
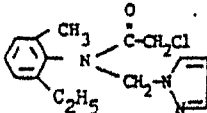
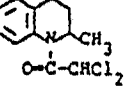
5

Sustancia activa Herbicida	Cantidad de herbicida empleada como compuesto activo kg/ha	Sustancia activa Antídoto	Cantidad de antídoto como sustancia activa kg/ha	Maiz	Echinochloa	Amaranthus
-------------------------------	---	------------------------------	---	------	-------------	------------

10

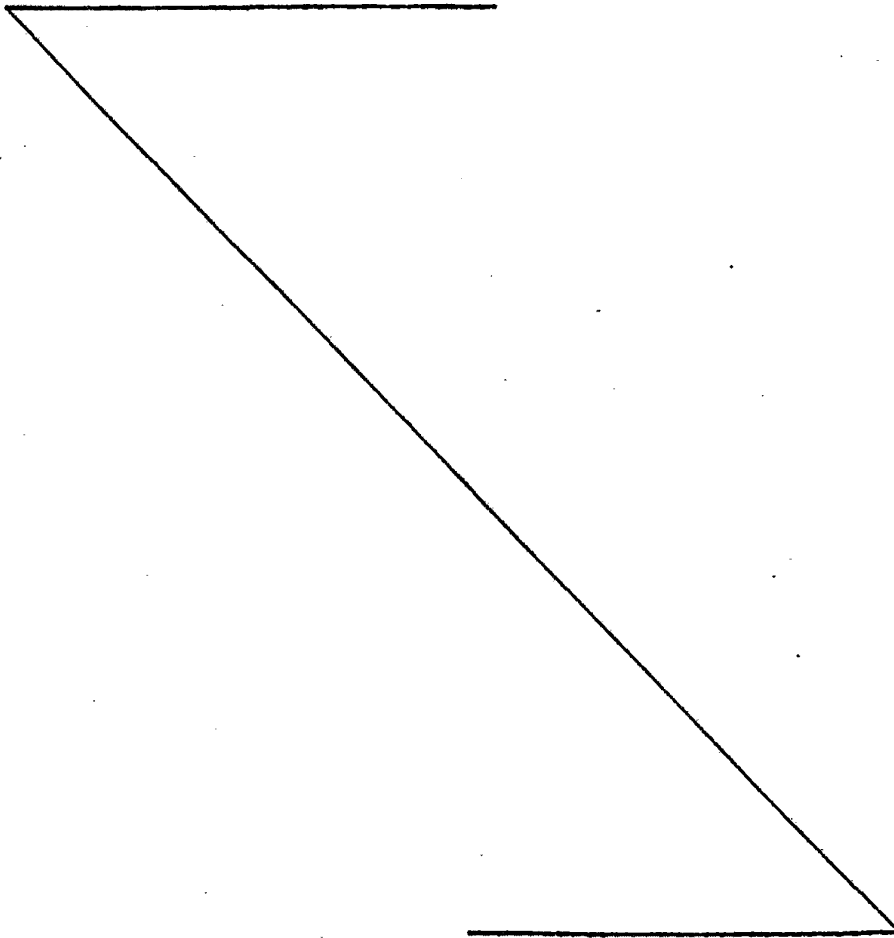
-	-	 O=C-CHCl ₂ (conocido)	3	0	0	0
-	-	 O=C-CHCl ₂ (conocido)	3	0	0	0
-	-	 O=C-CHCl ₂ (según la invención)	3	0	0	0
	3	-	-	90	100	100

15

	3	 O=C-CHCl ₂	3	30	100	100
	3	 O=C-CHCl ₂	3	80	100	100
	3	 O=C-CHCl ₂	3	0	100	100

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

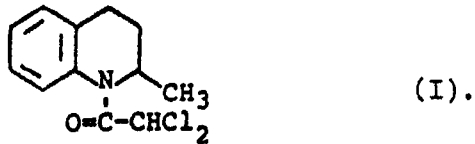
5



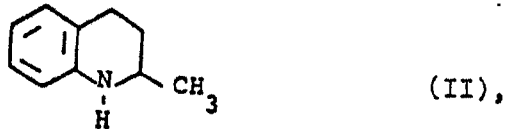
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de N-dicloroacetil-

1.2.3.4-tetrahidro-quinaldina, de fórmula



5 caracterizado porque se hace reaccionar 1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina de fórmula



10 con cloruro dicloroacético, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido, así como, en caso dado, en presencia de un diluyente, a temperaturas entre 0 y 60°C, preferentemente entre 20 y 50°C.

2.- Procedimiento de obtención de N-dicloroacetil-1,2,3,4-tetrahidro-quinaldina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 66 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 JUN. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ AGERS Y POMBU

en p. Firmado J. Suarez Diaz