

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 4827091	10 A1
		FECHA DE PRESENTACION 20 JUL 1979	

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

PATENTE DE INVENCION

482.709

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 28 32 046.9	21 de julio de 1.978	REP. FEDERAL ALEMANA
CADUCADO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	AOIN 9/20	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN AGENTE HERBICIDA A BASE DE ACETANILIDAS.

71 SOLICITANTE (S)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. KARL EICKEN., Dr. BRUNO WUERZER

73 TITULAR (ES)

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

La presente invención se refiere a agentes herbicidas que contienen mezclas de acetanilidas halogenadas y a un procedimiento para combatir el crecimiento de plantas indeseadas con estos agentes.

5 Es sabido que las acetanilidas halogenadas tienen efecto herbicida (memoria de patente alemana 1 014 380, patentes estado-
unidenses 3 442 945, 3 547 620, publicación de solicitud de patente
alemana DOS 23 28 340). Especialmente las cloroacetanilidas con
10 anillo fenilo insustituído o sustituido por alquilo en las posiciones 2 y 6 son apropiadas para luchar contra gramíneas indeseadas. Por ejemplo, la 2-cloro-N-isopropil-acetanilida se usa como herbicida en cultivos de maíz, sorgo, soja y cebollas, la 2-cloro-2',6'-diethyl-N-metoximetil-acetanilida como herbicida en
15 cultivos de maíz, soja y colza, y la 2-cloro-2'-etil-6'-metil-N-(1'-metoxi-prop-2'-il)-acetanilida como herbicida en cultivos de maíz, soja, remolachas azucareras etc.

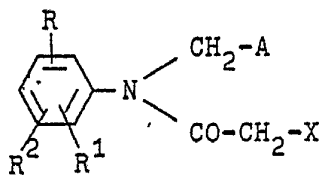
Estas cloroacetanilidas se prestan sobre todo para eliminar gramíneas indeseadas de la familia de Setaria, Digitaria, Eleusine
20 y Echinochloa. Otras gramíneas importantes en la agricultura, tales como especies de Alopecurus, Bromus y Brachiaria o Sorghum halapense se combaten menos eficientemente. De las especies latifoliadas (dos hojas germinales) tan sólo el Amaranthus y pocas otras especies aún se combaten relativamente bien.

En comparación, las acetanilidas halogenadas descritas en la DOS 26 48 008 que en N llevan un radical azolilmetilo en caso dado sustituido, unido por via de un átomo de nitrógeno anular, p.ej. un radical pirazol-1-il-metilo, triazol-1-il-metilo o tetrazol-1-il-metilo presentan, ya en reducidas cantidades de aplicación, además de un excelente efecto herbicida contra gramíneas, también un buen efecto contra especies latifoliadas.

Además, se sabe de la patente estadounidense 3 442 945 y la DOS 23 28 340 que las acetanilidas halogenadas allí descritas se pueden aplicar también en combinación con otras sustancias activas herbicidas, p.ej. con determinadas otras acetanilidas; sin embargo, estas publicaciones no llevan ninguna indicación acerca de la dirección y el grado de eficiencia de estas combinaciones.

Se ha encontrado que agentes herbicidas que contienen una mezcla de N-azolilmetil-halógeno-acetanilidas de la fórmula I

20



I,

en donde

25

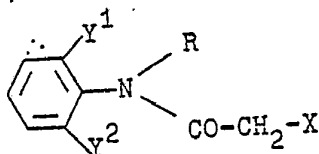
R es hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi ramificado o sin ramificar con hasta 5 átomos de carbono

- R¹ significa hidrógeno, halógeno, un radical alquilo o alcoxi ramificado o sin ramificar con hasta 5 átomos de carbono,
R² es hidrógeno, halógeno, un radical alquilo o alcoxi ramificado o sin ramificar con hasta 5 átomos de carbono,
5 R forma junto con R² un cadena de alquileo con hasta 6 átomos de carbono unida en la posición orto y que eventualmente está sustituida por grupos alquilo lineales con hasta 4 átomos de carbono,
X es cloro o bromo y
10 A significa un azol unido por vía de un átomo de nitrógeno anular y que puede estar mono o polisustituido por halógeno, fenilo, radicales alquilo, alcoxi, alquiltio o perfluoroalquilo, con cada vez hasta 4 átomos de carbono, ciano, carboxi, carbalcoxi con hasta 4 átomos de carbono en el
15 grupo alcoxi o radicales alcanilo con hasta 4 átomos de carbono, pudiendo A representar también las sales de los azoles que contienen 2 ó 3 átomos de nitrógeno

y

acetanilidas halogenadas, sustituidas de la fórmula II

20



II,

en la cual

25

R es un alquilo, alqueno o alquino ramificado o sin ramificar con en cada caso hasta 4 átomos de carbono, o el radical -A-R' en donde A es un radical alqueno con 1 ó 2 átomos de carbono que eventualmente está monosustituido por etilo o mono o disustituido por metilo, y R¹ significa alquilo, alquilo halogenado, alqueno, alquino o alcoxialquilo ramificados o sin ramificar con en cada caso hasta 4 átomos de carbono, cicloalcoxi o cicloalquilmetilo con 3 hasta 6 átomos de carbono en el anillo cicloalquilo, 1,3-dioxolan-2-ilo o alcoxycarbonilo con hasta 4 átomos de carbono en el radical alcoxi,

X es cloro o bromo

y

Y¹ e Y² son iguales o diferentes y representan hidrógeno o alquilo ramificado o sin ramificar con hasta 4 átomos de carbono con la condición de que Y¹ e Y² representan hidrógeno solamente cuando R es alquilo, alqueno o alquino ramificado o sin ramificar con hasta 4 átomos de carbono son más amplia e intensivamente activos que agentes herbicidas que contienen tan sólo una acetanilida halogenada de la fórmula I o de la fórmula II. Sorprendentemente, las acetanilidas de las fórmulas I y II presentan así mezcladas un marcado efecto sinérgico, especialmente cuando se aplican en cantidades en los cuales el uno o ambos componentes de mezcla son solamente poco activos.

Como componentes de mezcla de la fórmula I entran en consideración las N-azolilmetil-halógeno-acetanilidas en las cuales R es hidrógeno, alquilo con hasta 5 átomos de carbono, p.ej. metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.-butilo, i-butilo, terc.-butilo, radicales fenilo normales y ramificados, 5 alcoxi con hasta 5 átomos de carbono, p.ej. metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentiloxi; R¹ y R² significan hidrógeno, halógeno, p.ej. fluór, cloro, bromo o yodo, alquilo con hasta 5 átomos de carbono, p.ej. metilo, 10 etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.-butilo, i-butilo, terc.-butilo, n-pentilo y radicales fenilo ramificados. alcoxi con hasta 5 átomos de carbono, p.ej. metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentiloxi; R forma junto con R² una cadena de alquileo con hasta 6 átomos de 15 carbono unida en la posición orto y que eventualmente está sustituida por alquilo con hasta 4 átomos de carbono, p.ej. etileno, trimetileno, tetrametileno, 1-metil-trimetileno, 1,1-dimetil-trimetileno, 1,1-dimetil-tetrametileno; X es cloro o bromo, preferiblemente cloro y 20 A es un azol unido por vía de un átomo de nitrógeno anular, p.ej. pirrol, pirazol, imidazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3-triazol, tetrazol y que puede estar mono o polisustituido por halógeno, fenilo, alquilo, alcoxi, alquiltio o perfluoroalquilo con cada vez hasta 4 átomos de carbono, ciano, carboxi, carbalcoxi con 25 hasta 4 átomos de carbono en el grupo alcoxi o alcancilo con

hasta 4 átomos de carbono, p.ej. 2,6-dimetilpirrol, tetrametil-
pirrol, 3(5)-metilpirazol, 4-metilpirazol, 3(5)-etilpirazol,
4-etilpirazol, 3(5)-isopropilpirazol, 4-isopropilpirazol, 3,5-
dimetilpirazol, 3,5-dimetil-4-acetilpirazol, 3,5-dimetil-4-
5 propionilpirazol, 3,4,5-trimetilpirazol, 3(5)-fenilpirazol,
4-fenilpirazol, 3,5-difenilpirazol, 3(5)-fenil-5(3)-metilpirazol,
3(5)-cloropirazol, 4-cloropirazol, 4-bromopirazol, 4-yodopirazol,
3,4,5-tricloropirazol, 3,4,5-tribromopirazol, 3,5-dimetil-4-cloro-
pirazol, 3,5-dimetil-4-bromopirazol, 4-cloro-3(5)-metilpirazol,
10 4-bromo-3(5)-metilpirazol, 4-metil-3,5-dicloropirazol, 3(5)-metil-
4,5(3)-dicloropirazol, 3(5)-cloro-5(3)-metilpirazol, 4-metoxipi-
razol, 3(5)-metil-5(3)-metoxipirazol, 3(5)-etoxi-4,5(3)-dimetil-
pirazol, 3(5)-metil-5(3)-trifluorometilpirazol, 3,5-bistrifluoro-
metilpirazol, 3(5)-metil-5(3)-carbetoxipirazol, 3,5-bis-
15 carbetoxipirazol, 3,4,5-triscarbetoxipirazol, 3(5)-metil-5(3)-
metiltio-4-carbetoxipirazol, 4-metil-3,5-biscarbetoxipirazol, 4-
cianopirazol, 4-metoxi-3,5-dicloropirazol, 4,5-dicloroimidazol,
2-metil-4,5-dicloroimidazol, 2-etil-4,5-dicloroimidazol, 3(5)-
metil-1,2,4-triazol, 3,5-dimetil-1,2,4-triazol, 3(5)-cloro-1,2,4-
20 triazol, 3(5)-bromo-1,2,4-triazol, 3(5)-cloro-5(3)-metil-1,2,4-
triazol, 3,5-dicloro-1,2,4-triazol, 3,5-dibromo-1,2,4-triazol,
3(5)-cloro-5(3)-ciano-1,2,4-triazol, 3(5)-cloro-5(3)-fenil-1,2,4-
triazol, 3(5)-cloro-5(3)-carbometoxi-1,2,4-triazol, 3(5)-metiltio-
1,2,4-triazol, 4(5)-metil-1,2,3-triazol, 4,5-dimetil-1,2,3-triazol,
25 4(5)-fenil-1,2,3-triazol, 4(5)-cloro-1,2,3-triazol, 1,2,3-triazol-

4(5)-il-carboxilato de etilo, 1,2,3-triazol-4,5-il-di-carboxilato de dimetilo, 5-metiltetrazol, 5-clorotetrazol, tetrazol-5-carboxilato de etilo.

5 Además, cuando el azol eventualmente sustituido contiene 2 ó 3 átomos de nitrógeno, el radical A también puede estar unido en forma de sal a un ácido fuertemente orgánico o inorgánico tradicional, p.ej. ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido tetrafluorobórico, ácido fluoro-
10 sulfónico, ácido fórmico, un ácido carboxílico halogenado, p.ej. ácido tricloroacético, un ácido alcanosulfónico, p.ej. ácido metanosulfónico, un ácido alcanosulfónico halogenado, p.ej. ácido trifluorometanosulfónico, ácido perfluorohexanosulfónico, un ácido arilsulfónico, p.ej. ácido dodecylbencenosulfónico.

15

Se prefieren las acetanilidas que llevan en la posición 2 y 6 en el anillo fenílico metilo o etilo y en la posición 3 hidrógeno, metilo o etilo, entrando en consideración como azoles el pirazol, triazol o tetrazol que en cada caso pueden estar susti-
20 tuidos por alquilo inferior, alcoxi, carbalcoxi, ciano o halógeno.

Los agentes herbicidas de la invención contienen en especial las siguientes N-azolilmetil-halógeno-acetanilidas:

25

2-cloro-2',6'-dimetil-N-(pirazol-1-il-metil)-acetanilida,
2-cloro-2'-metil-6'-etil-N-(pirazol-1-il-metil)-acetanilida,
2-cloro-2',6'-dimetil-N-(4-metilpirazol-1-il-metil)-acetanilida,
2-cloro-2'-metil-6'-etil-N-(4-metoxipirazol-1-il-metil)-acet-
5 anilida, 2-cloro-2'-metil-6'-etil-N-(3(5)-metilpirazol-1-il)-
acetanilida, 2-cloro-2',6'-dimetil-N-(3,5-dimetilpirazol-1-il-
metil)-acetanilida, 2-cloro-2',6'-dimetil-N-(1,2,4-triazol-1-il-
metil)-acetanilida, 2-cloro-2',6'-dimetil-N-(4-cloropirazol-1-
il-metil)-acetanilida, 2-cloro-2',3',6'-trimetil-N-(pirazol-1-
10 il-metil)-acetanilida, 2-cloro-2'-metil-6'-etil-N-(3,5-dimetil-
pirazol-1-il-metil)-acetanilida, 2-cloro-2',6'-dietil-N-(3,5-
dimetil-pirazol-1-il-metil)-acetanilida, 2-cloro-2',3',6'-tri-
metil-N-(3,5-dimetil-pirazol-1-il-metil)-acetanilida, 2-cloro-
2',6'-dietil-N-(4-metilpirazol-1-il-metil)-acetanilida, 2-cloro-
15 2'-metil-6'-etil-N-(4-metilpirazol-1-il-metil)-acetanilida,
2-cloro-2',3',6'-trimetil-N-(4-metilpirazol-1-il-metil)-acet-
anilida, 2-cloro-2',6'-dimetil-N-(3(5)-metilpirazol-1-il-
metil)-acetanilida, 2-cloro-2',6'-dietil-N-(3(5)-metilpirazol-
1-il-metil)-acetanilida, 2-cloro-2',6'-dimetil-N-(4-metoxipirazol-
20 1-il-metil)-acetanilida, 2-cloro-2',6'-dietil-N-(pirazol-1-il-
metil)-acetanilida, 2-cloro-2'-metil-6'-etil-N-(1,2,4-triazol-1-
il-metil)-acetanilida, 2-cloro-2',6'-dietil-N-(1,2,4-triazol-1-il-
metil)-acetanilida, 2-cloro-2',3',6'-trimetil-N-(1,2,4-triazol-1-
il-metil)-acetanilida, 2-bromo-2',6'-dimetil-N-(pirazol-1-il-
25 metil)-acetanilida y 2-bromo-2'-metil-6'-etil-N-(pirazol-1-il-
metil)-acetanilida.

Las N-azolil-metil-halógeno-acetanilidas de la fórmula I y la obtención de las mismas constituye el objeto de la DOS 26 48 008 y DOS 27 44 396.

5 Como componentes de mezcla de la fórmula II entran en consideración las halógeno-acetanilidas en las cuales R significa el radical $-A-R^1$. De manera que R puede representar un radical $-CH_2-O-Z$, en donde Z es alquilo ramificado o sin ramificar, alquilo halogenado, alqueno, alquino o alcoxilalquilo con en cada caso hasta 4 átomos de carbono, p.ej. 2-cloro-2',6'-dietil-N-metoxi-
10 metilacetanilida, 2-cloro-2',6'-dietil-N-butoxi-metil-acetanilida, 2-cloro-2',6'-dimetil-N-isobutoxi-metil-acetanilida, 2-cloro-2',6'-dimetil-N-isopropoxi-metil-acetanilida, 2-cloro-2'-metil-6'-etil-N-etoxi-metil-acetanilida, 2-cloro-2'-metil-6'-terc.-butil-
15 N-metoxi-metil-acetanilida, 2-cloro-2'-metil-6'-terc.-butil-N-butoxi-metil-acetanilida, 2-bromo-2'-metil-6'-terc.-butil-N-metoxi-metil-acetanilida, o el radical $-A-O-R^2$, en donde A es una cadena de etileno en caso dado monosustituida por etilo o mono o disustituida por metilo y R^2 es un radical alquilo ramificado
20 o sin ramificar con hasta 3 átomos de carbono, un radical alqueno ramificado o sin ramificar con 3 ó 4 átomos de carbono, cicloalquilo o cicloalquilmetilo con 3 hasta 6 átomos de carbono en el anillo cicloalquilo, especialmente ciclopropilo o ciclopropilmetilo, por ejemplo, 2-cloro-2'-etil-6'-metil-N-(1-metox.
25 prop-2-il)-acetanilida, 2-cloro-2',6'-dimetil-N-(2-metoxi-etil)-

acetanilida. También entran en consideración las halógeno-acet-
anilidas de la fórmula II en las cuales R significa un
radical alquilo, alquenilo o alquinilo ramificado o sin ramifi-
car con cada vez hasta 4 átomos de carbono, un radical alcoxi-
5 carbonilmetilo con hasta 4 átomos de carbono en el radical alcoxi
o el radical 1,3-dioxolan-2-il-metilo, por ejemplo, 2-cloro-N-
isopropil-acetanilida, 2-cloro-2',6'-dietil-N-(etoxicarbonil-metil)-
acetanilida, 2-cloro-2',6'-dimetil-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-
acetanilida, 2-cloro-2',6'-dietil-N-(isopropoxicarbonil-metil)-
10 acetanilida, 2-cloro-2'-metil-6'-etil-N-(isopropoxicarbonil-metil)-
acetanilida, 2-cloro-N-butin-1-il-3-acetanilida, 2-cloro-2'-metil-6'
etil-N-propargil-acetanilida.

Las halógeno-acetanilidas de la fórmula II y la obtención de las mis-
15 mas se describe en la patente alemana 1 014 380, la DOS 23 28 340,
la patente estadounidense 3 742 945 y la patente estadounidense
3 547 620.

La relación de mezcla de las sustancias activas en los agentes
20 herbicidas puede abarcar un amplio margen. Pueden usarse com-
binaciones que contienen por una parte en peso de N-azolil-
metil-halógeno-acetanilida de la fórmula I 0,5 hasta 20 partes
en peso de halógenoacetanilida de la fórmula II. Cual relación
de mezcla se elige depende en primer lugar del espectro de
25 malas hierbas o gramíneas indeseadas a combatir y eventualmente

también del estado de desarrollo de las plantas a combatir.
Preferentemente, la relación de mezcla de N-azolil-metil-halógeno-acetanilida de la fórmula I: halógeno-acetanilida de la fórmula II estará comprendida entre 1 : 0,5 hasta 1 : 10 partes en peso.

5

La cantidad de aplicación necesaria de la mezcla de sustancias activas que está contenida en los agentes herbicidas de la invención depende de la categoría de suelo, la composición de las plantas y las condiciones climáticas de la región de aplicación. Generalmente, las cantidades de aplicación ascenderán a 0,1 hasta 10, preferiblemente 0,5 hasta 5 kg de mezcla por hectárea.

15

Como cultivos en los cuales se pueden aplicar los agentes herbicidas de la invención entran en consideración esencialmente aquellos en los cuales se usan las sustancias activas individuales, por ejemplo, en cultivos de colza y otras coles, cacahuetes, algodón, papas (Irish potatoes), remolachas azucareras y sobre todo maíz y soja.

20

25

Los agentes herbicidas de la invención se aplican, por ejemplo, en forma de soluciones, polvos, suspensiones también suspensiones acuosas, oleicas u otras de elevada concentración o dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, agentes de espolvoreo, 5 de esparcimiento, granulados directamente pulverizables, pulverizando, atomizando, espolvoreando, esparciendo o regando. Las formas de aplicación vienen determinadas por las finalidades del empleo, pero en todo caso es necesario que esté asegurada la más fina repartición posible de los medios de la invención o bien com- 10 ponentes individuales.

Para la obtención de soluciones, emulsiones, pastas y dispersiones de aceite directamente pulverizables entran en consideración, las fracciones de aceite mineral del punto de ebullición medio hasta elevado, tales como querosina o aceite Diesel, además 15 aceites de alquitrán de carbón etc., así como aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xilol, parafina, tetrahidronaftalina naftalinas alquiladas o sus derivados, por ejemplo, metanol, etanol 20 propanol, butanol, cloroformo, tetracloruro de carbono, ciclohexanol, ciclohexanona, clorobenceno, isoforona etc., disolventes fuertemente polares, por ejemplo, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona, agua etc.

25 Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse mediante la adición de agua a concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables) y dispersiones de aceite. Para

obtener emulsiones, pastas o dispersiones de aceite pueden homogeneizarse las sustancias como tales o disueltas en un aceite o en un disolvente mediante agentes reticulantes, adhesivos, dispersantes, emulsionantes en agua. Pero también es posible obtener concentrados compuestos de sustancia activa, agentes de reticulación, adhesión, dispersión o de emulsión y eventualmente disolventes o aceites diluibles con agua.

Como sustancias tensioactivas sean mencionadas: sales alcalinas, alcalinotérreas, sales amónicas de ácido ligninosulfónico, ácidos naftalinosulfónicos, ácidos fenosulfónicos, alquilanilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinosulfónico, sulfato de lauriléter, sulfatos de alcohol graso, sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos, sales de hexadecanoles sulfatados, heptadecanoles, octadecanoles, sales de glicoléter de alcohol graso sulfatado, productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de la naftalina con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o bien de los ácidos naftalinosulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilen-octilfenoléter, isoocetilfenol, octilfenol, nonilfenol etoxilados, alquifenolpoliglicoléter, tributilfenilpoliglicoléter, alcoholes de alquilarilpoliéter, alcohol de isotridecilo, condensados de óxido etilénico de alcohol graso, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenalquiléter, polioxipropileno etoxilado, acetal de poliglicoléter de laurilalcohol, éster sorbitico lignina, leñas residuales sulfíticas y metilcelulosa.

Los polvos, agentes de esparcimiento y de espolvereo pueden obtenerse mezclando a moliendo las sustancias activas junto con un soporte sólido.

5

Los granulados, por ejemplo, granulados recubiertos, impregnados y granulados homogéneos pueden prepararse mediante enlace de las sustancias activas a soportes sólidos. Soportes sólidos son, por ejemplo, tierras minerales, tales como silicagel, ácidos silícicos, geles de silicio, silicatos, talco, caolín, attaclay, caliza, cal, tiza, talco, bol, loess, arcilla, dolomita, diatomita, sulfato de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, sustancias plásticas molidas, abonos, tales como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, ureas y productos vegetales, tales como harina de cereales, de corteza, de madera y de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros soportes sólidos.

20

Las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de la mezcla de sustancias activas, preferentemente entre 0,5 y 90% en peso.

Ejemplos de formulaciones:

I 20 partes en peso de una mezcla a partir de 1 parte en peso de 2-cloro-2',6'-dimetil-N-(pirazol-1-il-metil)-acetanilida y 2 partes en peso de 2-cloro-2',6'-diethyl-N-metoximetil-acetanilida se di-

5 uelven en una mezcla que consta de 80 partes en peso de xileno,
10 partes en peso del producto de adición de 8 hasta 10 moles
de óxido de etileno a 1 mol de N-monoetanolamida de ácido oleico,
5 partes en peso de la sal cálcica del ácido dodecibencenosul-
fónico y 5 partes en peso del producto de adición de 40 moles
de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y
distribuyendo la solución finamente en 100 000 partes en peso de
agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02%
en peso de la sustancia activa.

10

II 20 partes en peso de la mezcla a partir de una parte en peso de
2-cloro-2',6'-dimetil-N-(pirazol-1-il-metil)-acetanilida y
3 partes en peso de 2-cloro-2'-etil-6'-metil-N-(i-metoxi-
prop-2'-il)-acetanilida se disuelven en una mezcla compuesta
15 de 40 partes en peso de ciclohexanona, 30 partes en peso de iso-
butanol, 20 partes en peso del producto de adición de 7 moles
de óxido de etileno a 1 mol de isooctilfenol y 10 partes en peso
del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol
de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la
20P solución en 100 000 partes en peso de agua se obtiene una dis-
persión acuosa que contiene un 0,02 por ciento en peso de la
sustancia activa.

III 3 partes en peso de una mezcla a partir de una parte en peso de 2-
25 -cloro-2',6'-dimetil-N-(pirazol-1-il-metil)-acetanilida y 2 par-

tes en peso de 2-cloro-N-isopropil-acetanilida se mezclan íntimamente con 97 partes en peso de caolín finamente particulado. De esta forma se obtiene un agente de espolvoreo que contiene un 3 por ciento en peso de la sustancia activa.

5

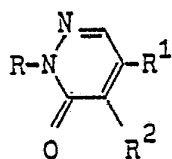
IV 20 partes en peso de una mezcla a partir de una parte en peso de 2-cloro-2',6'-dimetil-N-(pirazol-1-il-metil)-acetanilida y 5 partes en peso de 2-cloro-2,6'-dimetil-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-acetanilida se mezcla con 2 partes de la sal cálcica del ácido dodecylbencenosulfónico, 8 partes de poliglicoléter de alcohol graso, 2 partes de la sal sódica de un condensado de ácido fenolsulfónico-urea-formaldehído y 68 partes de un aceite mineral parafínico. Se obtiene una dispersión oleica estable.

15 V 30 partes en peso de la mezcla a partir de una parte en peso de 2-cloro-2',6'-dimetil-N-(pirazol-1-il-metil)-acetanilida y 2 partes en peso de 2-cloro-2',6'-di~~u~~etil-N-(etoxicarbonil-metil)-acetanilida se mezclan íntimamente con una mezcla de 92 partes en peso de silicagel pulverulento y 8 partes en peso de aceite de parafina pulverizado sobre la superficie de dicho silicagel. De esta manera se obtiene una preparación de la sustancia activa con buena adherencia.





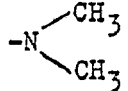
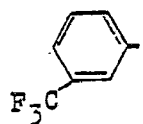
25 Los agentes herbicidas de la invención se pueden aplicar mezclados y conjuntamente con numerosos representantes de otros grupos de

sustancias herbicidas o reguladores del crecimiento. Como componentes de mezcla entran en consideración, por ejemplo, las diazinas, benzotiadiazinonas, 2,6-dinitroanilinas, los N-fenil-carbamatos, tiolcarbamatos, ácido carboxílicos halogenados, las amidas, ureas, los difeniléteres, triazinonas, uracilos, derivados de benzofurano etc. Tales combinaciones sirven para ampliar el espectro de eficiencia. Una serie de sustancias activas que mezclados con los nuevos herbicidas dan mezclas apropiadas para múltiples campos de aplicación son las siguientes:

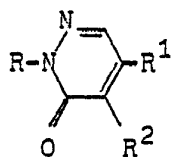
10



15

R	R ¹	R ²
	NH ₂	Cl
	NH ₂	Br
	OCH ₃	OCH ₃
		Cl
	NHCH ₃	Cl

25



5

R

R¹

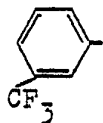
R²



NH₂

Br

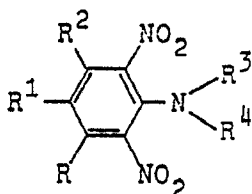
10



OCH₃

OCH₃

15



20

R

R¹

R²

R³

R⁴

25

H

H₃CSO₂

H

n-C₃H₇

n-C₃H₇

H

F₃C

H

C₂H₅

C₄H₉

H

F₃C

H

n-C₃H₇

n-C₃H₇

H

F₃C

H

-CH₂-CH₂Cl

n-C₃H₇

30

H

SO₂NH₂

H

n-C₃H₇


n-C₃H₇

H

F₃C

H

n-C₃H₇

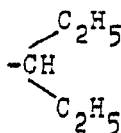
-CH₂ 

CH₃

CH₃

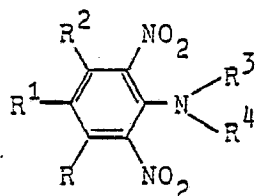
H

H



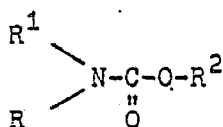
35

5



	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
10	H	F ₃ C	NH ₂	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
	H	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -Cl	-CH ₂ -CH ₂ -Cl

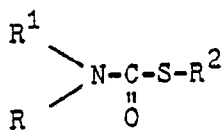
15

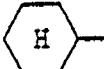
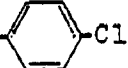

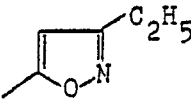


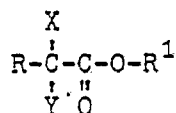
	R	R ¹	R ²
20		H	i-C ₃ H ₇
		H	i-C ₃ H ₇
25	Cl		
		H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{matrix}$

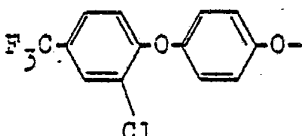
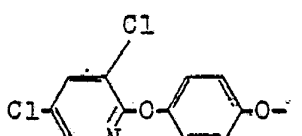
30

35



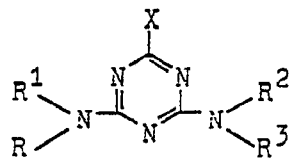
	R	R ¹	R ²
5	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₂ - CCl = CCl ₂
	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₂ - CCl = CHCl
10	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
15	sec.-C ₄ H ₉	sec.-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅
	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-CH ₂ - 
20		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
25			-CH ₂
30			
35			



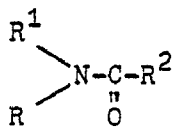
5	R	X	Y	R ¹
	CH ₃	Cl	Cl	Na
	CHF ₂	F	F	Na
	Cl	Cl	Cl	Na
10		H	CH ₃	CH ₃
15		H	CH ₃	Na

20	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}^1-\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{R}^2 \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R}^3 \end{array}$				
25	R	R ¹	X	R ²	R ³
	H	terc.-C ₄ H ₉	SCH ₃	H	C ₂ H ₅
30	H	i-C ₃ H ₇	SCH ₃	H	C ₂ H ₅
	H	CH ₃	SCH ₃	H	i-C ₃ H ₇
	H	i-C ₃ H ₇	Cl	H	C ₂ H ₅

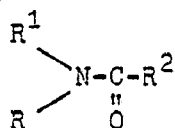
35

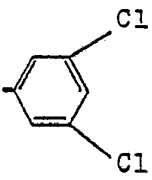
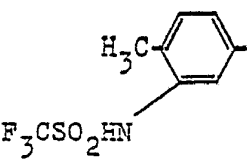
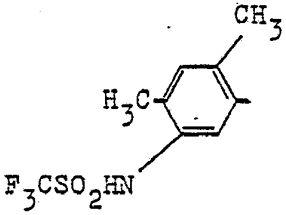


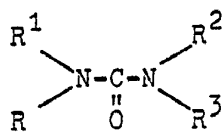
5	R	R ¹	X	R ²	R ³
	H	i-C ₃ H ₇	Cl	H	
	H	C ₂ H ₅	Cl	H	C ₂ H ₅
10	H	C ₂ H ₅	Cl	H	-C(CH ₃) ₂ -CN
	H	i-C ₃ H ₇	OCH ₃	H	i-C ₃ H ₇
	H	C ₂ H ₅	Cl	H	-CH(CH ₃)-CH ₂ -OCH ₃
15	H	C ₂ H ₅	Cl	H	-CH(CH ₃)-C≡CH

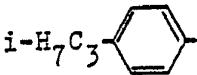
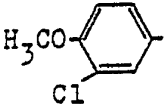
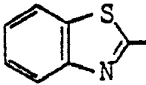
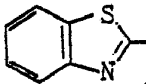
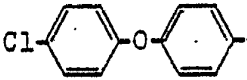
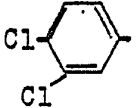
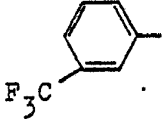
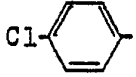
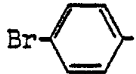
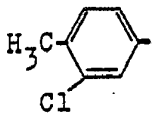


20	R	R ¹	R ²
25	CH ₃	CH ₃	-CH(C ₆ H ₅) ₂
		H	
30			
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
35			

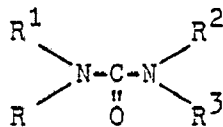


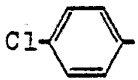
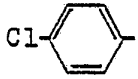

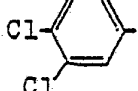
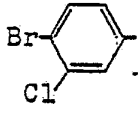
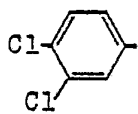
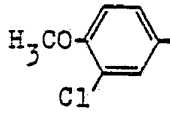
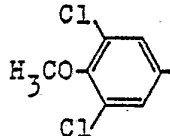
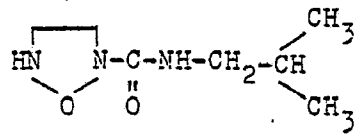
5	R	R ¹	R ²
10	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ HC=C-C- \\ \\ CH_3 \end{array} $	H	
15		H	CH ₃
20		H	CH ₃
25			
30			
35			

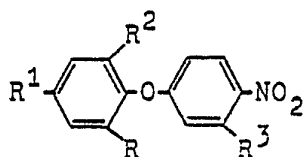


5	R	R ¹	R ²	R ³
		H	CH ₃	CH ₃
10		H	CH ₃	CH ₃
15		H	CH ₃	H
		CH ₃	CH ₃	H
20		H	CH ₃	CH ₃
		H	CH ₃	CH ₃
25		H	CH ₃	CH ₃
30		H	CH ₃	-CH(CH ₃)-C≡CH
		H	CH ₃	OCH ₃
		H	CH ₃	CH ₃

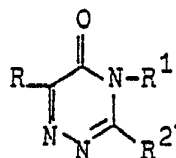
35



5	R	R ¹	R ²	R ³
		H	CH ₃	OCH ₃
10		H	CH ₃	CH ₃
		H	CH ₃	CH ₃
15		H	CH ₃	OCH ₃
		H	CH ₃	OCH ₃
20		H	CH ₃	H
25		H	CH ₃	OCH ₃
30		H	CH ₃	CH ₃
35				



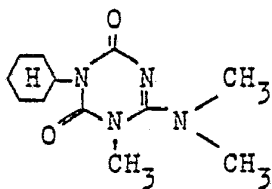
5	R	R ¹	R ²	R ³
	NO ₂	CF ₃	H	H
	Cl	CF ₃	H	COOH
10	Cl	Cl	H	H
	Cl	Cl	H	OCH ₃
	Cl	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{-C-OCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
15	H	CF ₃	Cl	H
	H	CF ₃	Cl	OC ₂ H ₅



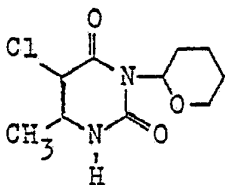
25	R	R ¹	R ²
	terc.-C ₄ H ₉	NH ₂	SCH ₃
30	terc.-C ₄ H ₉	$\begin{array}{c} \text{-N=CH-CH} \\ \quad \quad \quad \diagup \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	SCH ₃
		NH ₂	CH ₃

35

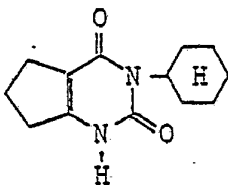
5



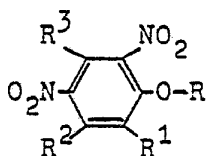
10



15



20



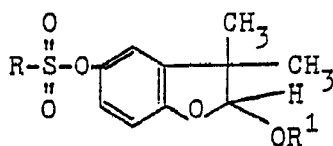
25

R	R ¹	R ²	R ³
$\begin{array}{c} \text{-C-CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	sec.-C ₄ H ₉	H	H

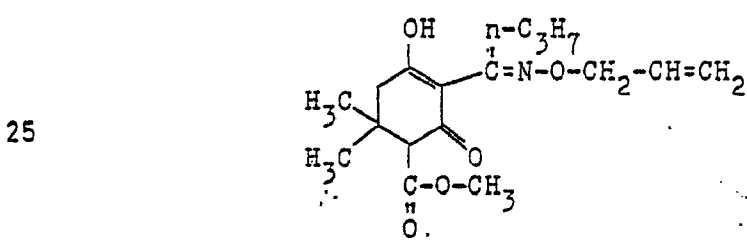
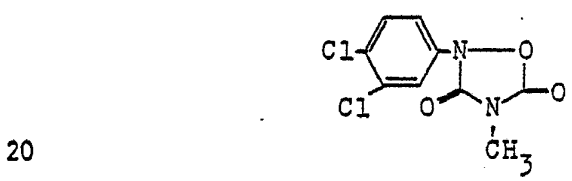
30

H	sec.-C ₄ H ₉	H	H (sales, esteres)
---	------------------------------------	---	--------------------

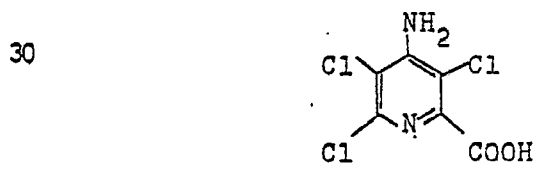
35



5	R	R ¹
	CH ₃	C ₂ H ₅
10		C ₂ H ₅
15		C ₂ H ₅



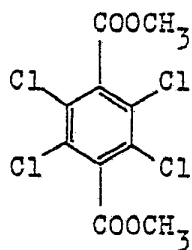
by sales



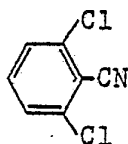
sales, ésteres

35

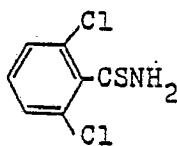
5



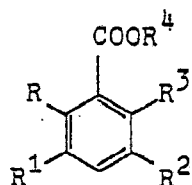
10



15



20



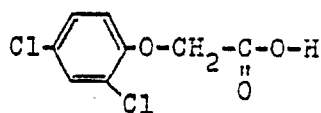
25

R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
H	Cl	NH ₂	Cl	H (sales, ésteres, amidas)
H	J	J	J	H
Cl	H	Cl	OCH ₃	H

30

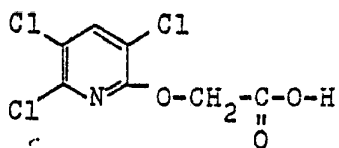
35

5



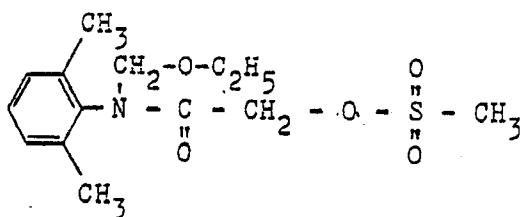
sales, ésteres,
amidas

10

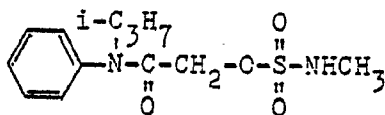


sales, ésteres,
amidas

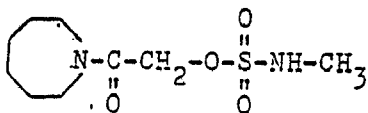
15



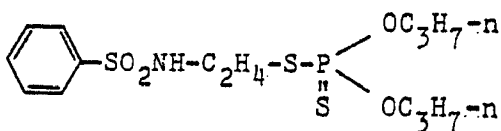
20



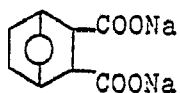
25



30

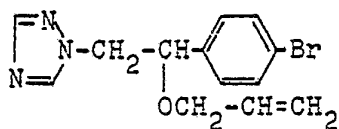


35

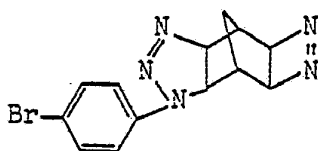


y otras sales

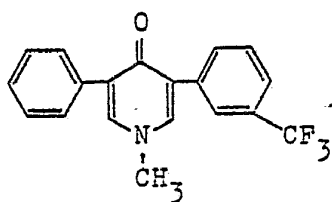
5



10

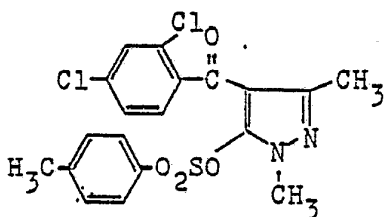


15



20

25



30

35

Además, resulta conveniente usar las nuevas mezclas de la invención no solamente con otros herbicidas sino también en combinación con otros agentes fitosanitarios, p.ej. agentes para combatir animales nocivos, hongos fitopatógenos o bacterias. Además,
5 resulta interesante la miscibilidad con soluciones de sustancias minerales que se usan para aliviar deficiencias nutritivas o en oligoelementos.

En los siguientes ensayos en el invernadero y en el campo se
10 demuestra el efecto sinérgico que se consigue combinando halógeno-acetanilidas de las fórmulas I y II en los agentes herbicidas de la invención.

I. Ensayos en el invernadero

15 Como recipientes de cultivo se usaron macetas de plástico de 300 cm³ que se habían llenado con arena arcillosa con 1,5% de humus. Las semillas de las plantas de ensayo indicadas en la tabla 1 se sembraron a poca profundidad y separadas según la
20 especie. Inmediatamente después - en tratamientos antes de la emergencia - se aplicaron las sustancias activas sobre la superficie de la tierra. Como medio de distribución se usó agua y las sustancias activas individuales y las mezclas se pulverizaron suspendidas o emulsionadas en agua mediante toberas de fina
25 distribución sobre la tierra.

Después de la aplicación de los agentes, se irrigaron las macetas ligeramente para activar la germinación y el crecimiento de las plantas y al mismo tiempo las sustancias activas. A continuación, se cubrieron las macetas con bolsas de plástico transparentes hasta que las plantas estaban completamente desarrolladas. Cu-
5 briendo las plantas se consigue una germinación uniforme de las plantas de ensayo, en cuanto esto no fue contrareestado por las sustancias activas, y se impide la evaporación de sustancias activas muy volátiles. Las macetas de ensayo se colocaron en el
10 invernadero, las especies que requieren más calor en lugares más calientes (25 - 40°C) y las especies de climas templados en lugares de 15 hasta 30°C. El período de ensayo duró 4 hasta 6 semanas. Durante este tiempo se cuidaron las plantas y se evaluó su reacción frente a las diversas sustancias activas.

15

II. Ensayos en el campo

Se realizaron en pequeñas parcelas en áreas con arena arcillosa de pH 6 y 1 hasta 1,5% de humus. Los tratamientos de pre-emergencia se efectuaron en cada caso inmediatamente hasta a más tardar 3 días
20 después de sembrar las plantas de cultivo. La flora de malas hierbas de las más diversas especies fue natural. Las plantas de cultivo se sembraron en cada caso en filas. Las sustancias se aplicaron emulsionados o suspendidos en agua como medio soporte y distribuidor mediante un pulverizador de parcelas accionado
25 con motor que estuvo montado sobre un bastidor. En tiempos de

escasez de precipitación natural se irrigaron las plantas adicionalmente para asegurar una emergencia normal de las plantas de cultivo y malas hierbas. Todos los ensayos duraron varios meses. Durante este tiempo se evalúa en ciertos intervalos.

5

En las siguientes tablas figuran las sustancias de ensayos, las dosificaciones correspondientes en kg/ha de sustancia activa y las especies de plantas de ensayo. Se evalúa según una escala graduada de 0 a 100, en la cual 0 significa ningún daño o emergencia normal y 100 ninguna germinación de las plantas o destrucción completa al menos de los brotes emergidos a la superficie.

10

Se usaron las siguientes sustancias activas:

2-cloro-2',6'-dimetil-N-(pirazol-1-il-metil)-acetanilida

15

(sustancia activa A),

2-cloro-2',6'-di-etil-N-(metoxi-metil)-acetanilida (sustancia activa B),

2-cloro-2'-etil-6'-metil-N-(1'-metoxi-pro-2'-il)-acetanilida (sustancia activa C),

20

2-cloro-N-isopropil-acetanilida (sustancia activa D).

Para calcular el efecto sinérgico de las mezclas se determina primero el efecto de los compuestos individuales en cantidades de aplicación graduadas (series dosis - efecto). A base de estos valores se calcula según el método propuesto por F.H.A. Rummens

25

en Weed Science 23, p.p. 44 (1975) el efecto teórico de una mezcla de dos componentes con efecto individual predeterminado. Estos valores determinados se comparan con los resultados efectivos de las mezclas determinados en los ensayos. Cuando los grados de daño son mayores que los calculados, se ha presentado un efecto sinérgico.

Resultado

Las tablas 2, 3 y 4 demuestran que los grados de daño en las plantas indeseadas efectivamente encontrados son mayores que los calculados. De manera que esta combinación de sustancias activas produce un efecto sinérgico en gramíneas indeseadas y en especies latifoliadas que es muy superior al mero efecto aditivo de las sustancias activas individuales. Especialmente los ensayos en el campo demuestran que las mezclas de la invención son apropiadas para ser usadas en la práctica para combatir selectivamente plantas indeseadas en cultivos de plantas útiles.

Tabla 1 - Lista de plantas

Nombre botánico	nombre común
Alopecurus myosuroides	cola de zorra
Chenopodium album	quenopodio blanco
Sorghum halepense	sorgo
Stellaria media	pie de leon
Zea mays	maíz

35 30 25 20 15 10 5

Tabla 2 --Efecto herbicida sinérgico de mezclas de sustancia activa A y B; tratamiento de pre-emergencia en el invernadero

mezclas	cantidad de apl. kg/ha s.a.	plantas de ensayo con dano teórico y efectivo		Stellaria media		Alopecurus myosuroides	
		Sorghum halepense	Stellaria media	Stellaria media	Alopecurus myosuroides	Stellaria media	Alopecurus myosuroides
		daño calc.	daño enc. [%]	daño calc.	daño enc. [%]	daño calc.	daño enc. [%]
A + B	0,125+0,25	-	-	52	96	44	100
A + B	0,125+0,375	30	95	64	98	53	100
A + B	0,25 +0,5	65	100	91	99	78	100
A + B	0,25 +0,75	74	100	93	99	83	100

Tabla 3 - Efecto herbicida sinérgico de mezclas de sustancia activa A y C, tratamiento de pre-emergencia en el invernadero

plantas de ensayo con dano teórico y efectivo

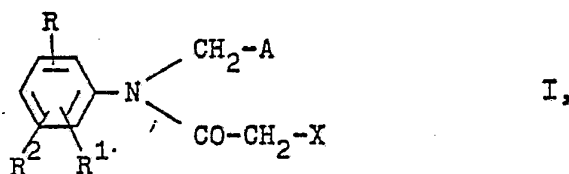
mezclas	cantidad de apl. kg/ha s.a.	Sorghum halepense		Stellaria media		Alopecurus myosuroides	
		daño [%]	calc.	daño [%]	calc.	daño [%]	calc.
A + C	0,06 +0,18	43	96	13	91	56	100
	0,125+0,25	89	96	51	98	81	100
	0,125+0,375	94	100	66	96	84	100

Tabla 4 - Lucha contra Chenopodium album aplicando mezclas sinérgicas antes de la emergencia en el campo

compuesto	cantidad de apl. kg/ha S.a.	Chenopodium album		plantada cultivo Zea mays
		daño [%]	daño [%]	
		calculado	encontrado	encontrado
A + B	0,125+1,5	67	85	0
	0,25 +1,5	76	88	0
	0,5 +1,5	89	95	0
	0,5 +0,5	71	98	0
A + C	0,25 +1,5	40	75	0
	0,5 +1,5	52	90	0
	0,25 +2,0	50	82	0
	0,5 +2,0	61	95	2,5
	0,75 +0,75	58	92	2,5
A + D	0,25 +2,0	40	75	0
	0,5 +2,0	48	88	2,5

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de un agente herbicida a base de acetanilidas, caracterizado porque se prepara una N-azolil-metil-halógeno-acetanilida de la fórmula I



10

en donde

R es hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi ramificado o sin ramificar con hasta 5 átomos de carbono

15 R¹ significa hidrógeno; halógeno; un radical alquilo o alcoxi ramificado o sin ramificar con hasta 5 átomos de carbono,

R² es hidrógeno, halógeno, un radical alquilo o alcoxi ramificado o sin ramificar con hasta 5 átomos de carbono.

20 R forma junto con R² un cadena de alquilenos con hasta 6 átomos de carbono unida en la posición orto y que eventualmente está sustituida por grupos alquilo lineales con hasta 4 átomos de carbono,

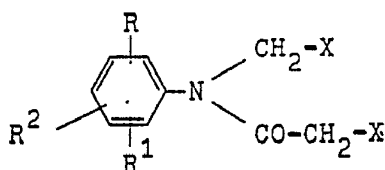
X es cloro o bromo y

A significa un azol unido por vía de un átomo de nitrógeno anular y que puede estar mono o polisustituido por halógeno, fenilo, radicales alquilo, alcoxi, alquiltio o perfluoro-

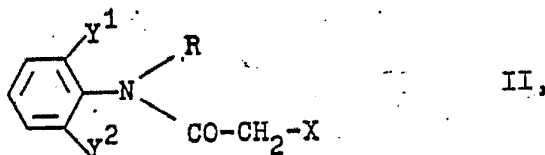
25

alquilo, con cada vez hasta 4 átomos de carbono, ciano, carboxi, carbalcoxi con hasta 4 átomos de carbono en el grupo alcoxi o radicales alcanilo con hasta 4 átomos de carbono, pudiendo A representar también las sales de los azoles que contienen 2 ó 3 átomos de nitrógeno

5 haciendo reaccionar 2-halógeno-N-halógeno-metil-acetanilidas de la fórmula



en la cual R, R¹, R² y X tienen los significados indicados en la fórmula I, con un 1H-azol de la fórmula H-A en donde A tiene los significados indicados en la fórmula I, y se mezcla con una halógenoacetanilida de la fórmula II



en la cual

25

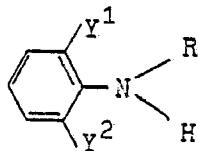
R es un alquilo, alqueno o alquino ramificado o sin ramificar con en cada caso hasta 4 átomos de carbono, o el radical -A-R' en donde A es un radical alqueno con 1 ó 2 átomos de carbono que eventualmente está monosustituido por etilo o mono o disustituido por metilo, y R¹ significa alquilo, alquilo halogenado, alqueno, alquino o alcoxialquilo ramificados o sin ramificar con en cada caso hasta 4 átomos de carbono, cicloalcoxi o cicloalquilmetilo con 3 hasta 6 átomos de carbono en el anillo cicloalquilo, 1,3-dioxolan-2-ilo o alcoxycarbonilo con hasta 4 átomos de carbono en el radical alcoxi,

X es cloro o bromo

y

Y¹ e Y² son iguales o diferentes y representan hidrógeno o alquilo ramificado o sin ramificar con hasta 4 átomos de carbono con la condición de que Y¹ e Y² representan hidrógeno solamente cuando R es alquilo, alqueno o alquino ramificado o sin ramificar con hasta 4 átomos de carbono.

que se obtiene haciendo reaccionar anilinas de la fórmula



25

en la cual Y^1 , Y^2 y R tienen los significados indicados en la fórmula II con un agente de α -halógeno-acetilación.

2.- Procedimiento para la obtención de un agente herbicida a base de acetanilidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 43 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 JUL 1979

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGERO Y POMBO

D. D. Firmado: J. Suarez 