

417132



F.C. 7-7-75

Inv. No: 0076/1901N

P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION HERBICIDA", a favor de la firma estadounidense ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, residente en LINDEN, Nueva Jersey, EE. UU.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se relaciona con derivados de cicloalcano novedosos de los compuestos de arilo nitrados y su uso como pesticidas, particularmente como herbicidas.

Quando se usan de esta manera los compuestos de preferencia se formulan con un diluyente y/o un portador.

5.

Los derivados de alquilo de los compuestos de arilo nitrados y su uso como herbicidas son bien conocidos en el arte. Por ejemplo, la N,N-di-N-propil-2,6-dinitro-4-trifluometilammina, un herbicida comercial conocido en el arte como Treflan, se da a conocer en la patente norteamer-

10.

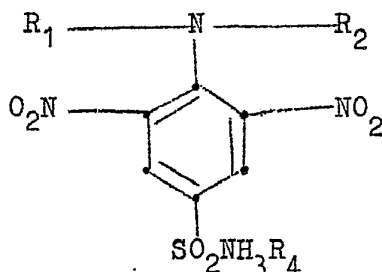
417132



ricana número 3.257,190.

Además, las sulfanilamidas de la estructura

5.



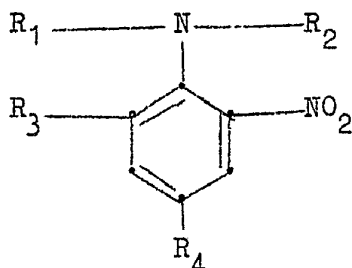
se dan a conocer en la patente norteamericana número

10.

3.367.949, pero no se han convertido ni se ha sugerido que se conviertan en herbicidas comerciales.

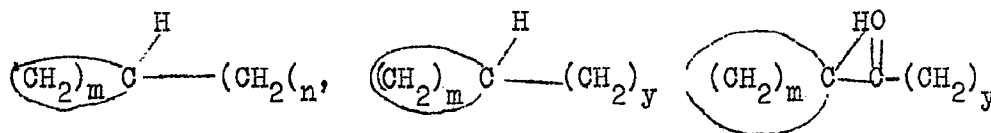
Por lo general, los derivados de cicloalcano de los compuestos de arilo nitrados de esta invención están caracterizados por la fórmula

15.



20.

en donde (1) R<sub>1</sub> es un agrupamiento que contiene cicloalquilo tal como



25.

etc.

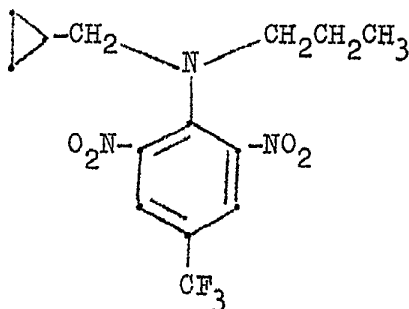
en donde los anillos de cicloalquilo mismos puede substituirse con alquilo, alquenilo, halógeno, ciano, etc., siendo m un entero positivo de 2 a 9, y siendo n 0 ó de 1 a 3, y siendo y 1-3; (2) R<sub>2</sub> es H; alquilo, alquenilo o alquini-

417132



- lo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> de cadena recta o ramificada; cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>; cicloalquilalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>; alcoxialquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>; haloalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>; cianoalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>; acilo de C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>; alquilmercaptoalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> y los análogos oxidados de azufre relacionados, etc.; (3) R<sub>3</sub> es H, NO<sub>2</sub>, halógeno, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, C≡N; etc., y (4) R<sub>4</sub> es H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, haloalquilo, cicloalquilo, halógeno, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, C≡, fenilo, fenilo sustituido, N=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub> en donde R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> pueden ser iguales a R<sub>2</sub> anterior, CH<sub>3</sub>S(O)<sub>x</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S(O)<sub>x</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S(O)<sub>x</sub>, etc., en donde x es 0, 1 ó 2; son compuestos biológicamente activos, especialmente útiles como herbicidas. Es ejemplario de un derivado de ciclopropano de arilo nitrado especialmente preferido el compuesto de la fórmula

15.



20.

- Los compuestos anteriormente citados pueden prepararse fácilmente mediante los siguientes métodos sintéticos. Por ejemplo, el método preferido para la preparación de estos productos comprende la reacción de un compuesto altamente reactivo, el 3,5-dinitro-4-clorobenzotrifluoruro con una amina de la estructura general R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NH, en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden tener la misma designación que se ha expresado anteriormente. Durante esta reacción, ocurre la eliminación de cloruro de hidrógeno y éste reacciona con un exceso de

25.

417132



- la amina  $R_1R_2NH$  para formar la sal de hidrocioruro de amina correspondiente; alternativamente, si se desea, cualquier amina terciaria tal como dimetilaminilina o trietilamina puede hacerse reaccionar con el  $RCI$  eliminado para formar la
5. sal de hidrocioruro de amina correspondiente.

- Si se desea, que un solvente orgánico apropiado tal como éter, benceno, tolueno, hexano, hidrocarburos clorados, etc., se use en este método, el hidrocioruro de amina resultante que es insoluble en dicho solvente, se remueve ordinariamente mediante filtración. El material filtrado, después de la remoción del solvente, rinde el producto deseado.
- 10.

- Además, las aminas novedosas de esta invención pueden por si prepararse a través de un procedimiento de dos
15. pasos en donde el primer paso involucra la reacción de un cloruro de carbonilo de cicloalquilo, con varios tipos de aminas primarias para formar la cicloalcanocarboxamida  $N$ -sustituída correspondiente. En el segundo paso, estas amidas se reducen a aminas secundarias deseadas, con un agente reductor apropiado tal como hidruro de aluminio de litio o
20. diborano.

- Los reactivos ilustrativos típicos empleados para los métodos preferidos de esta invención incluyen, v. gr., aminas tales como  $N$ -ciclopropil-metil- $N$ - $N$ -propilamina,  $N$ -ciclopropilmetil- $N$ -etilamina,  $N$ -ciclopropil- $N$ - $n$ -butilamina;  $N$ -ciclohexil- $N$ -metilamina;  $N$ -ciclopentilmetil- $N$ -etilamina;  $N$ -ciclobutil-metil- $N$ -etilamina; etc.; con cualesquiera de
25. los siguientes: 3,5-dinitro-4-clorobenzotrifluoruro; 4-cloro-3,5-dinitrofenilmetilsulfona; 1-cloro-2,6-dinitrobenceno;



3,5-dinitro-4-clorotolueno; 4-cloro-3,5-dinitrobenzotri-  
lo; 4-cloro-3-nitrobenzotrifluoruro, etc.

Las condiciones de reacción típicas para los méto-  
dos anteriormente citados se tabulan en el cuadro I que se  
da a continuación.

5.

CONDICIONES DE REACCION TIPICAS PARA LA PREPARACION DE  
N-CICLOPROPIIMETIL-N-n-PROPIL-4-TRIFLUOMETIL-2,6-DINI-  
TROANILINA INCLUIRAN:

10.	Relación Molar de Reactivos	Temp. °C	Presión Atm.	REACCION DE UN SOLO PASO	
				Solventes Preferidos	
	3,5-dinitro-4-cloro- benzotrifluoruro (1 mol) + N-ciclopropil metil-N-n-propilami- na (1,1 moles) + trie- tilamina (1,1 a 2,0 moles)	0°C a 150°C	1 Atm.	Benceno, tolueno, éte- res, alcoholes, hidro- carburos clorados.	

15.

LAS CONDICIONES DE REACCION TIPICAS PARA LA PREPARACION  
DE AMINAS INCLUIRIAN:

20.	Relación Molar de Reactivos	Temp. °C	Presión Atm.	REACCION DE DOS PASOS	
				Solventes Preferidos	Solventes indeseables
	<u>Paso (a)</u> Cloruro de ácido ci- clopropancarboxílico (1 mol) + N-propila- mina (2,1 a 3 moles)	-10°C a 100°C	1 Atm.	benceno, to- lueno, éte- res, hidro- carburos clorados	alcoholes, agua
	<u>Paso (b)</u> N-n-propilciclopro- pancarboxamida (1,0 mol) + hidruro de aluminio de litio (1,1 a 2,0 moles)	-25°C a 75°C	1 Atm.	diétiléter, tetrahidro furano, ben- ceno	solventes acuosos o alcohólicos

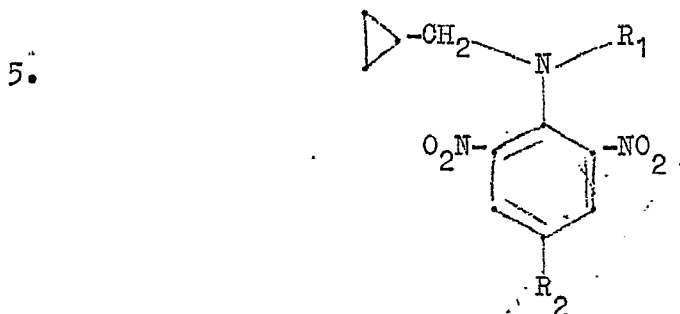
25.

417132

- 6 -



Los derivados de ciclopropano de arilo nitrados, preferidos de esta invención están caracterizados por la siguiente fórmula :



10. en donde  $R_1$  puede ser hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario, isobutilo, ciclo propilmetilo, n-amilo, isoamilo, amilo secundario, alilo, propargilo, crotilo, metalilo, metoxietilo, etoxietilo, n-propoxi-etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-metilmercaptoetilo, 3-metilmercaptopropilo, trifluometilo, pentafluoetilo, 3-cloropropilo, triclorometilo, bromometilo, etc.; y  $R_2$  puede ser hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario, isobutilo, butilo terciario, n-pentilo, n-hexilo, ciano, ciclopentilo, ciclohexilo,  $N=NC_6H_5$ , fenilo y fenilo substituído con alquilo, halógeno  $NO_2$ , etc.
- 15.
- 20.

$R_2$  puede también ser un halógeno tal como cloro, bromo o flúor; grupos haloalquilo tales como trifluometilo, clorometilo, triclorometilo, bromometilo, cloroetilo, bromoetilo, cloropropilo, bromopropilo y semejantes. Además,  $R_2$  puede ser  $RS(O)_x$  en donde  $R$ =alquilo y  $x=0, 1, 2$ .

25.

En todavía otra modalidad,  $R_2$  puede también ser un grupo sulfonamida tal como  $SO_2NR_3R_4$  en donde  $R_3$  y  $R_4$  pueden ser hidrógeno, alquilo, alquenoilo, alquinilo, ci-



417132

cloalquilo y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> cuando se toman junto con el átomo de nitrógeno al cual están fijados pueden formar un sistema de anillo tal como aziridilo, pirrolidinilo o piperidinilo, etc.

- 5. Los derivados de ciclopropano de arilo nitrado, preferidos típicos de esta invención incluyen:  
 N-ciclopropilmetil-N-metil-4-trifluometil-2,5-dinitroanilina;  
 N-ciclopropilmetil-N-etil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina;  
 N-ciclopropilmetil-N-n-propil-4-trifluometil-2,6-dinitro-  
 10. anilina;  
 N-ciclopropilmetil-N-isopropil-4-trifluometil-2,6-dinitro-  
 anilina;  
 N-ciclopropil-N-n-butil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina;  
 N-ciclopropilmetil-N-(3-metilmercaptopropil)-4-trifluome-  
 15. til-2,6-dinitroanilina;  
 N,N-bis(ciclopropilmetil)-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina;  
 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopropilmetil-N-metil-  
 anilina;  
 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopropilmetil-N-etil -  
 20. anilina;  
 4-(metilsulfonil)2,6-dinitro-N-ciclopropilmetil-N-n-propil-  
 anilina;  
 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopropilmetil-N-n-butil-  
 anilina;  
 25. 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopropilmetil-N-(3-metil-  
 mercaptopropil(anilina),  
 N-ciclopropilmetil-N-n-propil-2,6-dinitroanilina;  
 N-ciclopropilmetil-N-etil-2,6-dinitroanilina;  
 N-ciclopropilmetil-N-n-propil-2,6-dinitro-p-toluidina,

417132



- N-ciclopropilmetil-N-etil-2,6-dinitro-p-toluidina;  
N-ciclopropilmetil-N-n-propil-4-ciano-2,6-dinitroanilina;  
N-ciclopropilmetil-N-etil-4-ciano-2,6-dinitroanilina;  
N-ciclopropilmetil-N-n-propil-2-nitro-4-trifluometil-anilina;  
5. N-ciclobutilmetil-N-etil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina;  
N-ciclopentilmetil-N-etil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina;  
N-ciclohexilmetil-N-metil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina;  
N-ciclohexil-N-metil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina;  
4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopentil-metil-N-etil-  
10. anilina;  
4-(metilsulfonil)2,6-dinitro-N-ciclopropil-N-etilanilina;  
N-ciclopropil-N-etil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina; y  
N-ciclopropil-N-ciclopropilmetil-4-trifluometil-2,6-dinitro-  
anilina.  
15. Los portadores sólidos preferidos pueden ser mi-  
nerales que ocurren de manera natural, incluyendo por ejem-  
plo yeso; tripolita; tierra de diatomeas; silicatos minera-  
les tales como mica, vermiculita, talco y pirofilita; arcil-  
las de los grupos de montmorillonita, caolinita o attapul-  
20. guita; sales de calcio o de magnesio o calcita y dolomita;  
etc. Los portadores producidos sintéticamente tal como por  
ejemplo los óxidos de sílice hidratados sintéticos y los si-  
licatos de calcio sintéticos o una substancia de metal por  
ejemplo, azufre o carbono, de preferencia un carbono activa-  
25. do, pueden usarse asimismo.

Para algunos fines, se puede usar un portador re-  
sinoso o parafinoso, de preferencia uno que sea soluble en  
solvente o termoplástico, incluyendo los tipos capaces de  
fundirse. Los ejemplos de dichos portadores son resinas na-

417132



- turales o sintéticas, tales como resina de cumarona, goma de damar, cloruro de polivinilo, polímeros y copolímeros de estireno, goma de copal, goma laca, colofonia, una clase sólida de policlorofenol tal como el que puede obtenerse
5. bajo la marca de fábrica registrada "Aroclor", un betún, una asfaltita, una cera por ejemplo, cera de abejas o cera mineral, tal como cera de parafina o cera montana, o una cera mineral clorada, o una cera microcristalina tales como aquellas que pueden obtenerse bajo la marca de fábrica registrada "Cera Mikrovan". Las composiciones que contienen dichos portadores resinosos o parafinosos de preferencia están en forma granulada o de píldoras.
- 10.

- Los portadores flúidos pueden ser líquidos, tales como por ejemplo agua, o un flúido orgánico incluyendo un material licuificado normalmente vaporoso o gaseoso, o un material vaporoso o gaseoso pueden ser solventes o no solventes para el material activo. Por ejemplo, los aceites de rociadura de petróleo hortícolas que hierven dentro de la escala de aproximadamente 135° a aproximadamente 301° C., o
15. que hierven dentro de la escala de aproximadamente 301° C, a 538° C., y que tienen un residuo no sulfonatable de por lo menos aproximadamente 75 por ciento y de preferencia de por lo menos aproximadamente 90 por ciento o mezclas de estos dos tipos de aceite, son particularmente apropiados como
20. portadores líquidos.
- 25.

El portador puede mezclarse o formularse con el material activo durante su fabricación o en cualquier etapa subsecuentemente. El portador puede mezclarse o formularse con el material activo en cualquier proporción dependiendo

417132

- 10 -



de la naturaleza del portador. Pueden usarse en combinación uno o más portadores, además.

- Las composiciones de esta invención pueden ser concentrados, apropiados para almacenarse o transportarse y que contienen, por ejemplo de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 por ciento en peso del ingrediente activo, de preferencia de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento en peso. Estos concentrados pueden diluirse con un portador igual o diferente hasta una concentración apropiada para aplicación. Las composiciones de la invención pueden también ser composiciones diluidas apropiadas para aplicación. Por lo general son satisfactorias concentraciones de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso del material activo, basado en el peso total de la composición, aún cuando pueden aplicarse, si es necesario, concentraciones más bajas y más altas. Por lo tanto, las composiciones pueden contener apropiadamente de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 90% en peso del ingrediente activo.

- Las composiciones de esta invención pueden también formularse como polvos espolvoreables. Alternativamente pueden formularse como polvos humectables consistiendo de una proporción predominante del ingrediente activo mezclado con un agente dispersante, es decir, un agente de defloculación o de suspensión y, si se desea, un portador sólido finamente dividido y/o un agente humectante. El ingrediente activo puede estar en forma en partículas, o puede adsorberse en el portador y de preferencia constituye por lo menos aproximadamente el 10 por ciento y más particularmente por lo menos aproximadamente 25 por ciento en peso de



417132

la composición. La concentración del agente dispersante por lo general debe ser entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5 por ciento en peso de la composición total, aún cuando pueden usarse, si se desea, cantidades más grandes o más pequeñas.

5. Los agentes dispersantes que se usan pueden ser coloides protectores tales como gelatina, cola, caseína, gomas o un material polimérico sintético, tal como alcohol de polivinilo y metilcelulosa. De preferencia, sin embargo, los dispersantes usados son sales de sodio o de calcio de los ácidos sulfónicos de peso molecular alto, tales como por ejemplo las sales de sodio o de calcio de los ácidos ligninsulfónicos derivados de los licores de desperdicio de la celulosa de sulfito. Las sales de calcio o de sodio del ácido arilsulfónico condensado, por ejemplo, los productos conocidos como "Tamel 731" son asimismo apropiados.

10. Los agentes humectantes usados pueden ser surfactantes del tipo no iónico, tal como por ejemplo, los productos de condensación de los ácidos grasos que contienen cuando menos 12, y de preferencia de 16 a 20 átomos de carbono en la molécula, o el ácido abiético o el ácido nafténico que se obtiene en la refinación de fracciones de aceite lubricante de petróleo, con óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, o el óxido de propileno, o con ambos, tal como por ejemplo el producto de condensación del ácido oléico y del óxido de etileno que contiene aproximadamente de 6 a 15 unidades de óxido de etileno en la molécula. Pueden usarse otros agentes humectantes no iónicos tales como los polímeros de óxido de polialquileo conoci-

417132

- 12 -



dos comercialmente como "Fluorocin". Los ésteres parciales de los ácidos anteriormente citados con alcoholes polihídricos tales como glicerol, poliglicerol, sorbitol o manitol, pueden usarse asimismo.

5. Los agentes humectantes aniónicos apropiados incluyen las sales de metal alcalino, de preferencia las sales de sodio o los ésteres de ácido sulfúrico o los ácidos sulfónicos que contienen por lo menos 10 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo, los sulfatos de alquilo secundario de sodio, el sulfosuccinato de sodio de dialquilo que puede obtenerse bajo la marca de fábrica registrada "Teepol", sales de sodio del aceite de ricino sulfonado, sulfonato de dodecibenceno de sodio.
- 10.

15. Las composiciones granuladas o en forma de píldora que contienen el portador apropiado que tienen el ingrediente activo incorporado en las mismas, se incluyen también en esta invención. El portador usado puede consistir de o contener un fertilizante o mezcla de fertilizantes, tal como por ejemplo un superfosfato.

20. Las composiciones de esta invención pueden también formularse como soluciones del ingrediente activo en un solvente orgánico o en una mezcla de solventes tal como por ejemplo alcoholes; cetonas, especialmente acetona, éteres; hidrocarburos, etc.

25. Cuando el tóxico mismo es un líquido, estos materiales pueden rociarse sobre las cosechas o sobre los insectos sin dilución adicional.

Las fracciones de hidrocarburo de petróleo usadas como solventes de preferencia deben de tener un punto de in-

417132



flamación superior a 22.5° C., un ejemplo de estos siendo un extracto aromático refinado de keroseno. Pueden usarse los solventes auxiliares tales como alcoholes, cetonas y ésteres y ésteres de polialquilenglicol, junto con estos sol-  
 5. ventos de petróleo.

Las composiciones de la presente invención pueden también formularse como concentrados emulsionables que son soluciones concentradas o una dispersión del ingrediente activo en un líquido orgánico, de preferencia un líquido orgánico insoluble en agua que contiene un agente emulsio-  
 10. nante añadido. Estos concentrados pueden también contener una proporción de agua, por ejemplo hasta aproximadamente 50 por ciento en volumen, basado en la composición total, para facilitar la dilución subsecuente con agua. Los líquidos orgánicos apropiados incluyen, v.gr., las fracciones de  
 15. hidrocarburo de petróleo anteriormente citadas, que se han descrito anteriormente.

La presente invención está ilustrada además en mayor detalle, mediante los siguientes ejemplos :

20.

EJEMPLO 1

Preparacion de N-ciclopropilmetil-N-n-propil-4-trifluome -  
 til-2,6-dinitroanilina.

25.

3,5-dinitro-4-clorobenzotrifluoruro (14,6 gramos, 0,054 moles) y N-ciclopropilmetil-N-n-propilamina (13,0 gra-  
 mos, 0,115 moles) se mezclaron en un matraz de reacción des-  
 pués de lo cual ocurrió una reacción exotérmica con la tem-  
 peratura elevándose hasta un máximo de 80° C. La mezcla de  
 reacción resultante de un color anaranjado intenso, se ca-  
 lentó a temperatura de 100° a 120° C., durante dos horas

417132



- con agitación ocasional. Después de enfriar la mezcla, se añadió éter y el subproducto insoluble, el hidrocloreto de amina, se removió por filtración. El material filtrado se lavó con porciones de 60 mililitros de ácido clorhídrico al 5 por ciento y agua y luego se secó con  $K_2CO_3$ . El éter se removió al vacío dejando un residuo aceitoso color rojo de N-ciclopropilmetil-N-n-propil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina (14,4 gramos). El material luego se cristalizó disolviéndose en hexano y enfriando la solución con agitación en un baño de hielo seco. Los sólidos color amarillo brillante resultantes que se obtuvieron durante la filtración fundieron a temperatura de 27° a 28° C.

Análisis elemental :

- Calculado : C, 48,43; H, 4,65; N, 12,12  
15. Encontrado : C, 48,22; H, 4,69; N, 12,45.

El espectro de resonancia magnética nuclear de este compuesto, era compatible con su estructura propuesta.

#### EJEMPLO 2

20. Preparación de N-ciclopropilmetil-N-etil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina.

25. En un matraz de reacción se colocaron 3,5-dinitro-4-clorobenzotrifluoruro (85,4 gramos, 0,316 moles), y trietilamina (40,5 gramos, 0,40 moles) disueltos en 80 mililitros de benceno. La solución se enfrió a temperatura de aproximadamente 10° C., con agitación, luego se añadió por gotas a través de un período de 1-1/2 horas, N-ciclopropilmetil-N-etilamina (35 gramos, 0,347 moles) disuelto en 100 mililitros de benceno. La mezcla se sometió a reflujo durante 2-1/2 horas y luego se dejó enfriar. La filtración de

417132



Los sólidos (hidrocloruro de amina) proporcionó un material filtrado de color rojo que se lavó con HCl al 5 por ciento y agua. Después de secarse la solución con  $K_2CO_3$ , el solvente se removió a presión reducida, para rendir un sólido color amarillo que se recristalizó en hexano frío. El producto obtenido era N-ciclopropilmetil-N-etil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina, de punto de fusión de  $32^\circ$  a  $33^\circ$  C., en un rendimiento de 80 gramos.

Análisis elemental :

10. Calculado : C, 46,8; H, 4,23; N, 12,61  
 Encontrado : C, 47,2; H, 4,93; N, 12,69.

El espectro de resonancia magnética nuclear evidenció su estructura propuesta.

EJEMPLO 3

15. Preparación de N-ciclopropilmetil-N-metil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina.

La adición de una solución de éter de 3,5-dinitro-4-clorobenzotrifluoruro (10,7 gramos, 0,039 moles) a N-ciclopropilmetil-N-metilamina (3,84 gramos, 0,045 moles) y trietilamina (4,95 gramos, 0,056 moles), disueltos en éter, rindió un precipitado del hidrocloruro de amina. La mezcla se calentó a reflujo durante una hora, se enfrió y se filtró. El filtrado, después de tratarse de la manera usual, rindió sólidos color amarillo anaranjado en un rendimiento de 11,9 gramos. El producto se recristalizó en éter de petróleo y tenía una escala de punto de fusión de  $59^\circ$  a  $60^\circ$  C.

Análisis elemental :

- Calculado : C, 45,2; H, 3,78; N, 13,1  
 Encontrado : C, 44,8; H, 4,19; N, 13.3

417132



EJEMPLO 4

Preparación de N-ciclopropilmetil-N-isopropil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina

5. Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 1, la N-ciclopropilmetil-N-isopropilamina (13 gramos, 0,115 moles) se hizo reaccionar con 3,5-dinitro-4-clorobenzotri-fluoruro (14,6 gramos, 0,054 moles) para rendir 12,5 gra-mos del producto después de recristalización de hexano. El material fundió a temperatura de 42,5º a 43,5ºC.

10. Análisis elemental:

Calculado: C, 48,43; H, 4,65; N, 12,12

Encontrado: C, 49,02; H, 4,79; N, 12,14

EJEMPLO 5

Preparación de N-ciclopropilmetil-N-n-butil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina

15. De conformidad con el procedimiento general del Ejemplo 1, la N-ciclopropilmetil-N-n-butilamina (15,0 gra-mos, 0,118 moles) se hizo reaccionar con 3,5-dinitro-4-clorobenzotri-fluoruro (14,6 gramos, 0,054 moles) para ren-dir el producto que se recristalizó de hexano y tenía una escala de punto de fusión de 30º a 32ºC.

20. Análisis elemental:

Calculado: C, 49,9; H, 5,03; N, 11,64

Encontrado: C, 50,08; H, 5,21; N, 11,68

25.

EJEMPLO 6

Preparación de N,N-bis(ciclopropilmetil)-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina

Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 1, la N,N-bis(ciclopropilmetil)amina (9,0 gramos, 0,072 moles) se hizo reaccionar con 3,5-dinitro-4-clorobenzotri-fluoruro

417132



(9,73 gramos, 0,036 moles) para rendir 12,5 gramos del producto crudo. La recristalización de este material de hexano proporcionó un producto que tenía una escala de punto de fusión de 61º a 62ºC.

5. Análisis elemental:

Calculado: C, 50,1; H, 4,49; N, 11,70

Encontrado: C, 50,05; H, 4,72; N, 11,36

EJEMPLO 7

Preparación de 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopropilmetil-N-metilanilina

10.

A una suspensión de 4-cloro-3,5-dinitrofenilmetil-sulfona (7,5 gramos, 0,027 moles) en 60 mililitros de metanol se añadió N-ciclopropilmetil-N-metilamina (5,1 gramos, 0,06 moles) disuelta en el doble de su volumen de metanol

15.

a través de un período de 10 minutos. Se observó una reacción exotérmica leve, puesto que se formaron durante la adición sólidos de color de anaranjado a amarillo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante aproximadamente una hora, se enfrió hasta temperatura de 0ºC, y luego se

20.

filtró. Este procedimiento efectuó la separación del producto insoluble en metanol a partir del subproducto de hidrocioruro de amina soluble en metanol. El producto cristalino dorado (8,4 gramos) se recristalizó de metanol caliente. La escala de punto de fusión de este producto final fue de 143º a 145ºC.

25.

Análisis elemental:

Calculado: C, 43,8; H, 4,59

Encontrado: C, 44,1; H, 4,82

EJEMPLO 8

417132



Preparación de 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopropil-  
metil-N-etilanilina

5. Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 7, la N-ciclopropil-metil-N-etilamina (5,9 gramos, 0,06 moles) se hizo reaccionar con metilsulfona de 4-cloro-3,5-dinitrofenilo (7,5 gramos, 0,027 moles) para proporcionar un producto cristalino que fundía a temperatura de 110° a 111°C, después de recristalización de metanol.

Análisis elemental:

10. Calculado: C, 45,4; H, 4,98  
Encontrado: C, 45,7; H, 5,31

EJEMPLO 9

Preparación de 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopropil-  
metil-N-n-propilanilina

15. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 7, la N-ciclopropilmetil-N-n-propilamina (7,1 gramos, 0,06 moles) se hizo reaccionar con metilsulfona de 4-cloro-3,5-dinitrofenilo (7,5 gramos, 0,027 moles) para rendir un producto que fundía a temperatura de 132° a 133°C.

20. Análisis elemental:

- Calculado: C, 47,1; H, 5,36; N, 8,97  
Encontrado: C, 46,9; H, 5,54; N, 8,96

EJEMPLO 10

Preparación de 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopropil-  
metil-N-n-butilanilina

25. De conformidad con el procedimiento general del Ejemplo 7, la N-ciclopropilmetil-N-n-butilamina (8,0 gramos, 0,06 moles) se hizo reaccionar con metilsulfona de 4-cloro-3,5-dinitrofenilo para proporcionar un producto que fun-

417132



día a temperatura de 88° a 90°C.

Análisis elemental:

Calculado: C, 48,5; H, 5,69; N, 8,63

Encontrado: C, 48,0; H, 5,58; N, 8,59

5.

EJEMPLO 11

Preparación de N-ciclopropilmetil-N-n-propil-2,6-dinitro-anilina

10. En un matraz de reacción apropiado se colocaron 1-cloro-2,6-dinitrobenceno (10,1 gramos, 0,05 moles), trietil amina (7,1 gramos, 0,07 moles, 9,7 mililitros), y benceno (100 mililitros). A esta solución agitada se añadió por gotas a temperatura ambiente N-ciclopropilmetil-N-n-propilamina (6,8 gramos, 0,06 moles) disuelta en 10 mililitros de benceno. La solución resultante se sometió a reflujo durante 15 horas. Después de enfriarse, la solución y de filtrar el hidrocloreuro de amina, el material filtrado se lavó con HCl al 9%, luego con agua y finalmente se secó con MgSO<sub>4</sub>. La remoción del solvente bajo presión reducida rindió un aceite rojo viscoso que pronto se cristalizó para formar un sólido color amarillo que pesaba 12,7 gramos. La recristalización de una mezcla de heptano y éter de petróleo proporcionó un producto con un punto de fusión de 47° a 48°C.

20. Análisis elemental:

25. Calculado: C, 55,9; H, 6,14; N, 15,05

Encontrado: C, 56,0; H, 6,33; N, 14,79

EJEMPLO 12

Preparación de N-ciclopropilmetil-N-n-propil-2,6-dinitro-p-toluidina

417132



- Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 1, la N-ciclopropilmetil-N-n-propilamina (11,3 gramos, 0,10 moles) se hizo reaccionar con 3,5-dinitro-4-clorotolueno (10,8 gramos, 0,05 moles) para rendir un producto que fundía a temperatura de 26° a 28°C, después del tratamiento usual y de recristalización de hexano.

EJEMPLO 13

Preparación de N-ciclopropilmetil-N-n-propil-4-ciano-2,6-dinitroanilina

10. La N-ciclopropilmetil-N-n-propilamina (11,1 gramos, 0,098 moles) se disolvió en 100 mililitros de benceno. A esta solución agitada se añadió una solución de 4-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo (10 gramos, 0,044 moles) por gotas a través de un período de media hora. La solución resultante se sometió a reflujo durante 40 horas. El tratamiento del producto de la manera usual proporcionó un sólido de color amarillo brillante que tenía un punto de fusión de 106,5° a 108°C.

Análisis elemental:

20. Calculado: C, 55,25; H, 5,30; N, 18,41  
Encontrado: C, 55,22; H, 5,48; N, 18,07

EJEMPLO 14

Preparación de N-ciclopropilmetil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina

25. El hidrocioruro de ciclopropilmetilamina (5,3 gramos, 0,05 moles) preparado de acuerdo con el procedimiento de Roberts y Mazur (JACZ 73, páginas 2509 a 2520, 1951), se disolvió en 20 mililitros de agua. Se añadió una solución de 4,0 gramos (0,1 mol) de hidróxido de sodio seguido

417132



por la adición en porciones de 3,5-dinitro-4-clorobenzotri-  
 fluoruro sólido. La mezcla resultante se sometió a reflujo  
 durante una hora. Después de enfriarse, el producto aceitoso  
 se separó de la fase acuosa y se disolvió en metanol hir-  
 viendo. El enfriamiento de la solución alcohólica precipitó  
 los sólidos que se filtraron y se secaron en aire y tenía  
 una escala de punto de fusión de 90° a 91°C.

5.

Análisis elemental:

Calculado: C, 43,5; H, 3,3; N, 13,8

10.

Encontrado: C, 43,3; H, 3,6; N, 13,7

EJEMPLO 15

Preparación de N-ciclopropilmetil-N-n-propil-2-nitro-4-tri-  
fluometilanilina

De conformidad con el procedimiento general del  
 Ejemplo 2, la N-ciclopropilmetil-N-n-propilamina (6,79 gramos  
 0,06 moles) se hizo reaccionar con 4-cloro-3-nitrobenzotri-  
 fluoruro (11,3 gramos, 0,05 moles) usando benceno como un  
 solvente. El tiempo de reflujo se prolongó hasta 21 horas.  
 El tratamiento de la mezcla de reacción de la manera usual  
 rindió un aceite color rojo que se sometió a destilación al  
 vacío, proporcionó una fracción principal (7,0 gramos) de  
 aceite rojo que tenía un punto de ebullición de 143° a 145°C,  
 a 0,5 milímetros de presión.

15.

20.

Análisis elemental:

25.

Calculado: N, 9,27

Encontrado: N, 9,75

EJEMPLO 16

De conformidad con los procedimientos generales  
 señalados en los ejemplos anteriores, se sintetizaron los

417132

- 22 -



siguientes compuestos adicionales:

- a) N-ciclopropilmetil-N-etil-2,6-dinitrobenceno, de punto de fusión de 47,5° a 49°C.  
Análisis elemental:  
5. Calculado: C, 54,33; H, 5,7; N, 15,84  
Encontrado: C, 54,53; H, 6,09; N, 15,59
- b) N-ciclopropilmetil-N-etil-2,6-dinitro-p-toluidina, de punto de fusión de 44° a 46°C.  
Análisis elemental:  
10. Calculado: C, 55,90; H, 6,14; N, 15,05  
Encontrado: C, 55,83; H, 6,54; N, 15,14
- c) N-ciclopropilmetil-N-(3-metilmercaptopropil)-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina, de punto de fusión de 36° a 38°C.  
15. Análisis elemental:  
Calculado: C, 46,0; H, 4,61; N, 10,7  
Encontrado: C, 45,75; H, 4,40; N, 10,66
- d) 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopropilmetil-N-(3-metilmercaptopropil)anilina, de punto de fusión de 72° a 76°C.  
20. Análisis elemental:  
Calculado: N, 10,4  
Encontrado: N, 9,58
- e) N-ciclopropilmetil-N-etil-4-ciano-2,6-dinitroanilina, de punto de fusión de 93° a 94°C.  
25. Análisis elemental:  
Calculado: N, 19,3  
Encontrado: N, 19,39
- f) N-ciclobutilmetil-N-etil-4-trifluometil-2,6-dini-

417132



trocanilina, (aceite)

Análisis elemental:

Calculado: N, 12,1

Encontrado: N, 11,83

- 5. g) N-ciclopentilmetil-N-etil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina, punto de fusión de 60° a 62°C.

Análisis elemental:

Calculado: N, 11,6

Encontrado: N, 11,36

- 10. h) 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopentil-metil-N-etilanilina, de punto de fusión de 119° a 122°C.

Análisis elemental:

Calculado: C, 48,6; H, 5,69; N, 11,32

Encontrado: C, 48,3; H, 5,40; N, 11,32

- 15. i) N-ciclohexilmetil-N-metil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina, de punto de fusión de 104° a 106°C.

Análisis elemental:

Calculado: N, 11,8

Encontrado: N, 11,96

- 20. j) N-ciclopropil-N-etil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina, de punto de fusión de 71° a 73°C.

Análisis elemental:

Calculado: C, 45,2; H, 3,79; N, 13,15

Encontrado: C, 45,16; H, 3,65; N, 13,34

- 25. k) 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N-ciclopropil-N-etilanilina, de punto de fusión de 170° a 171°C.

Análisis elemental:

Calculado: C, 43,8; H, 4,59; N, 12,78

Encontrado: C, 43,99; H, 4,96; N, 12,81

417132



1) N-ciclopropil-N-ciclopropilmetil-4-trifluometil-  
-2,6-dinitroanilina, de punto de fusión de 45° a 54°C.

Análisis elemental:

Calculado: N, 12,2

5. Encontrado: N, 12,23

m) N-ciclohexil-N-metil-4-trifluometil-2,6-dinitroa-  
nilina, de punto de fusión de 67° a 68°C.

Análisis elemental:

Calculado: C, 48,5; H, 4,66; N, 12,1

10. Encontrado: C, 48,67; H, 4,77; N, 11,74

Los procedimientos descritos en los Ejemplos 17 ilus-  
tran el modo de preparación general de las amidas y aminas  
intermedias. Las constantes físicas de estos compuestos se  
consolidan en el cuadro que se da a continuación, el Cuadro  
15. II.

#### EJEMPLO 17

##### Preparación de N-n-propilciclopropancarboxamida

20. En 600 mililitros de benceno se disolvió N-propil-  
amina (130 gramos, 2,2 moles, 181 mililitros). Esta solu-  
ción bien agitada se enfrió a temperatura de aproximadamen-  
te 10°C y se añadió por gotas a través de un período de 1½  
horas, una solución de cloruro de ácido ciclopropancarboxí-  
lico, (104,5 gramos, 1,0 mol) en 100 mililitros de benceno.  
25. Durante este tiempo, se formaron sólidos blancos en el me-  
dio de reacción. La mezcla se calentó a reflujo durante  
aproximadamente 3 horas, se enfrió hasta temperatura ambien-  
te, y se filtró para remover la sal de hidrocioruro de N-  
-propilamina blanca insoluble. El filtrado se lavó sucesi-  
vamente con porciones de 150 mililitros de agua, HCl al 5%,



- agua,  $\text{NaHCO}_3$  al 10% y agua. La solución después de secarse con  $\text{MgSO}_4$  anhidro se depuró del solvente para rendir un aceite crudo (108,6 gramos) que se cristalizó hasta formar un sólido al dejarse reposar. Se recristalizó una muestra
5. de éter de petróleo a temperatura inferior a cero, para proporcionar un material que tenía un punto de fusión de  $34^\circ$  a  $35^\circ\text{C}$ .

Análisis elemental:

- |     |             |          |
|-----|-------------|----------|
|     | Calculado:  | N, 11,01 |
| 10. | Encontrado: | N, 10,92 |

#### EJEMPLO 18

##### Preparación de N-ciclopropilmetil-N-n-propilamina

- En un matraz de reacción se colocó una suspensión de hidruro de aluminio de litio (30 gramos, 0,786 moles) en éter anhidro (1 litro). Se mantuvo un manto de nitrógeno a través de la mezcla, mientras que se llevaba a cabo la reacción. A la mezcla agitada se añadió por gotas una solución de N-n-propilciclopropanocarboxamida (50 gramos, 0,393 moles) en 300 mililitros de éter seco a través de un período de 2
15. horas. Era evidente un reflujo suave del solvente durante la adición. Después de que se completó la adición, la mezcla se calentó a temperatura de reflujo durante aproximadamente 10 horas. La solución se enfrió con un baño de hielo,
20. mientras que se añadía por gotas cuidadosamente hidróxido de sodio acuoso al 6% para destruir el hidruro de aluminio de litio sin reaccionar. Las sales de aluminato blancas resultantes se removieron por filtración y el material filtrado etéreo cristalino se secó con gránulos de hidróxido de
25. potasio. Después de que se removió el éter mediante destila-

417132



ción, la N-ciclopropilmetil-N-n-propilamina se destiló a presión atmosférica y se encontró que tenía una escala de punto de ebullición de 136° a 138°C. El rendimiento fue de 27 gramos.

5. Análisis elemental:

Calculado: N, 11,01

Encontrado: N, 10,97

10. Como un procedimiento de tratamiento alternativo, la solución etérea obtenida después de la filtración se extrajo dos o tres veces con HCl al 10%. La solución acuosa acídica se hizo básica con un exceso de hidróxido de sodio acuoso y la amina que formó una capa superior insoluble se extrajo con éter. Después de secarse, la solución de éter con gránulos de KOH, se llevó a cabo el procedimiento de destilación, tal y como se describe en lo que antecede.

15.

Los productos ejemplarios preparados de conformidad con los procedimientos dados a conocer en los Ejemplos 17 y 18 anteriores, son aquellos que se enumeran en el Cuadro II que se da a continuación.

20.

CUADRO II

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	N-alquilocicloalcanarboxamidas R <sub>1</sub> CONHR <sub>2</sub>			N-cicloalquilmetil-N-alquilaminas R <sub>1</sub> CH <sub>2</sub> NHR <sub>2</sub>		
		Punto de fusión °C	Análisis de nitrógeno Enc. Calc.		Punto de ebullición °C/1at	Análisis de nitrógeno Enc. Calc.	
▷-	CH <sub>3</sub>	48-51	13,99	14,13	91-93,5	16,85	16,4
▷-	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(aceite)	11,81	12,39	110-12	13,39	14,12

25.

417132

- 27 -



CUADRO II (cont.)

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	N-alquilcicloalcanocarboxamidas R <sub>1</sub> CONHR <sub>2</sub>			N-cicloalquilmetil-N-alquilaminas R <sub>1</sub> CH <sub>2</sub> NHR <sub>2</sub>		
			Punto de fusión °C	Análisis de nitrógeno		Punto de ebullición °C/1at.	Análisis de nitrógeno	
				Enc.	Calc.		Enc.	Calc.
5.		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	34-35	10,92	11,01	136-38	12,40	12,3
10.		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	91-92	10,87	11,01	125	12,65	12,3
		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	36-37	9,98	9,92	158-59	11,06	11,0
		<sup>H</sup> CH <sub>2</sub> -	56-58	10,15	10,06	168-72	10,92	11,1
15.		(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	48-50	8,09	8,09	62- 3/01mm	8,65	8,82
		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-			136		
20.		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>				164- 165,5	10,51	11,01
		CH <sub>3</sub>	104-106	9,95	9,92	173		

25. Se usó espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, para verificar las estructuras indicadas en este cuadro.

## EJEMPLO 19

Las N-ciclopropil-N-alquilaminas que se usaron en la preparación de los compuestos ilustrados mediante el Ejemplo 16 (j), 16 (k) y 16 (l), pueden sintetizarse me-

417132

- 28 -



dian-  
te re-  
duc-  
ción de las N-ciclopropilamidas correspondien-  
tes bajo condiciones leves. El método de Brown and Heim  
(véase JACS 86, 3566 (1964) utilizando diborano como el  
agente reductor, puede usarse para preparar estas aminas.

5. La siguiente síntesis muestra la técnica general.

N-ciclopropil-N-etilamina

En un matraz se colocaron 338 mililitros de bora-  
no 1M en una solución de tetrahidrofurano (atmósfera de ni-  
trógeno). La solución se enfrió a temperatura de aproxima-  
10. damente 0°C, y se añadió por gotas con agitación una solución  
de N-ciclopropilacetamida (16,6 gramos, 0,169 moles) en te-  
trahidrofurano a través de un período de 60 minutos, mante-  
niendo una temperatura de 0° a 5°C. La solución se calentó  
a reflujo durante 3 horas y luego se enfrió a temperatura am-  
15. biente. Se añadieron por gotas aproximadamente 90 mililitros  
de una solución de HCl de concentración 5N, y la mezcla de  
reacción se calentó a reflujo durante 30 minutos. El tetra-  
hidrofurano se removió mediante destilación a presión at-  
mosférica y el residuo se hizo básico en un exceso de una  
20. solución de NaOH al 50%. Esta solución básica se extrajo  
con éter y los extractos se secaron sobre gránulos de KOH.  
La destilación proporcionó 7,3 gramos de N-ciclopropil-N-  
-etilamina de punto de ebullición de 101° a 103°/1 atmós-  
fera. La estructura se confirmó mediante su espectro de re-  
25. sonancia magnética nuclear.

EJEMPLO 20

Los derivados de cicloalcano de arilo nitrados  
representativos de aquellos que se prepararon en los ejem-  
plos anteriores se evaluaron para determinar su actividad



herbicida durante la preemergencia en este ejemplo. El procedimiento de prueba empleado fue el siguiente:

5. Dos semilleros de cajón sembrados con seis cosechas (algodón, frijol de soya, tomate, maíz, arroz y avena), y seis hierbas malas (mostaza, dondiego matutino, hierba de hoja vellosa, garrachuelo, maicillo y carricera), se rociaron con una formulación que contenía el producto químico de prueba a un régimen equivalente a 11.250 kg. por hectárea. Las sustancias o materiales químicos de prueba se rociaron
10. como soluciones de acetona o suspensiones de acetona de partícula muy pequeña, sobre las plantas de prueba. Los aparatos de rociadura se calibraron para suministrar un cierto volumen de líquido y la cantidad calculada del ingrediente activo que proporcionaría un régimen que corresponde a los kg. por hectárea indicados. Los semilleros de cajón se mantuvieron en el invernadero y se clasificó una respuesta después de 12 días a 16 días. La respuesta se clasificó mediante la escala de 0 a 10.

20. La escala de 0 a 10 se define como: 0 = ningún daño; 1 a 3 = daño leve; 4 a 6 = daño moderado, las plantas pueden morir, 7 a 9 = daño serio, las plantas probablemente mueran; y 10 = todas las plantas mueren (exterminación total). Se usó Treflan como la norma en la cantidad de 5,625 y 1.406 kg/ha., respectivamente. Los resultados de esta prueba se muestran en el cuadro III, que se da a continuación y es una indicación de que muchos de estos compuestos muestran un alto grado de actividad herbicida contra ciertas especies de malas hierbas, sin embargo permanecen altamente tolerantes para las especies de cosecha deseables.
- 25.

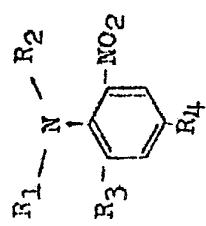
417132 30



CUADRO III

PRUEBA DE PREEMERGENCIA

ACTIVIDAD HERBICIDA



Regimen Kg/ha	Maiz	Frijol de soya	Algodon	Arroz	Dondego matutino	Tomate	Avena	Centra- nuelo	Mateillo	Centraena Amrilla	Herba de ho- ja vellosa	Mostaza
11.250	10	0	0	0	0	0	3	10	3	2	2	2
1.406	0	0	0	0	0	0	0	5	10	10	5	0
5.625	4	2	3	2	0	0	3	10	10	8	2	4
1.406	0	0	0	0	0	0	0	10	10	10	5	0
11.250	1	0	3	5	0	0	7	10	9	10	0	3
1.406	1	0	4	5	0	0	1	10	7	5	0	5
11.250	1	0	5	5	0	0	0	9	5	5	0	1
1.406	1	0	8	2	0	0	0	6	5	2	0	5
11.250	1	0	0	2	0	0	2	6	6	2	0	1
1.406	0	0	0	5	0	0	1	9	6	2	0	3
11.250	0	0	0	3	0	0	0	10	7	7	0	2
1.406	0	0	0	0	0	0	0	10	7	0	0	2
11.250	1	0	3	2	0	0	2	10	8	0	0	5
1.406	0	0	0	0	0	0	0	10	8	0	0	0

R1	R2	R3	R4
△-CH2	CH3	NO2	CF3
△-CH2	C2H5	NO2	CF3
△-CH2	n-C3H7	NO2	CF3
△-CH2	1-C3H7	NO2	CF3
△-CH2	n-C4H9	NO2	CF3
△-CH2	△-CH2	NO2	CF3
△-CH2	CH3	NO2	SO2CH3
△-CH2	C2H5	NO2	SO2CH3

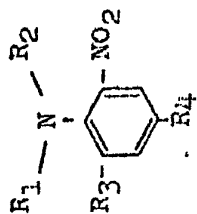
417132



CUADRO III (continuación)

PRUEBA DE PREEMERGENCIA

ACTIVIDAD HERBICIDA



Regimen de riegos

Regimen de riegos	Maiz	Frijol de soya	Algodon	Aroz	Dondiego matutino	Tomate	Avena	Gerano-chuño	Melillo	Cerrillera Amarilla	Hierba de ho ja yellosa	Moraza
11.250 1.406	10	10	80	33	00	00	30	10	33	12	00	22
11.250 1.406	10	10	00	20	00	10	20	30	35	40	00	20
11.250	0	0	3	0	0	0	4	5	0	0	0	0
11.250	0	0	0	0	0	0	0	8	5	5	0	0
11.250 1.406	0	0	10	25	00	00	00	10	33	30	50	10
11.250 1.406	0	0	5	10	00	00	00	06	70	00	20	30
11.250 1.406	0	0	5	4	00	00	5	10	9	30	60	25
11.250 1.406	10	30	30	5	00	00	30	10	9	30	20	20
11.250 1.406	10	00	0	2	00	00	0	6	10	30	0	0

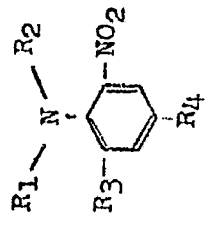
417132



CUADRO III (continuación)

PRUEBA DE PREEMERGENCIA

ACTIVIDAD HERBICIDA



Regimen  
de  
aplicación

Maíz  
Frijol  
de soya  
Algodón  
Arroz  
Dondiego  
matutino  
Tomate  
Avena  
Cerezo  
chuelo  
Mecillo  
Carricera  
Amarilla  
Hierba de ho-  
ja yelloga  
Mostaza

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Regimen de aplicación	Maíz	Frijol de soya	Algodón	Arroz	Dondiego matutino	Tomate	Avena	Cerezo chuelo	Mecillo	Carricera Amarilla	Hierba de ho- ja yelloga	Mostaza
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub>	C≡N	11.250	0	0	5	0	0	0	0	9	8	9	2	0
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CF <sub>3</sub>	11.250	1	0	4	2	0	0	0	7	5	5	0	4
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	11.250	0	0	0	0	0	0	1	9	6	7	0	0
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	H	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	11.250	0	0	5	5	0	1	0	0	5	0	6	3
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> TREFLAN	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	5.625 1.406	10	4	3	3	3	5	3	10	10	10	2	4
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	11.250	0	0	10	0	0	0	2	10	9	9	0	0
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	11.250	0	0	0	0	0	0	0	9	6	7	0	7
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	11.250	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	11.250	1	2	7	2	0	0	1	3	7	7	1	2
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	11.250	0	0	0	0	0	0	0	8	5	5	0	0
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	11.250	1	0	2	0	0	2	0	1	0	0	0	3
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	11.250	0	0	2	1	0	0	0	9	3	1	0	0



417132

- 34 -



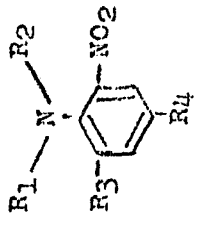
te semejante el alcance de la actividad de ambos compuestos contra las especies de hierbas malas. Sin embargo, además, el derivado de ciclopropilo parece ser que muestra cierta tolerancia inesperada a las cosechas que excede la tolerancia del Treflan para estas mismas especies.

5.

417132



**GUADRO IV**  
**ACTIVIDAD HERBICIDA**  
**PRUEBA DE PREFERENCIA**



Regimen kg/ha	Maiz	Arbol de soya	Algodon	Arroz	Dondego metulino	Tomate	Avena	Gerre- chuelo	Medollo	Cerrilera Amrilla	Hierba de ho- ja Velloso	Mostaza
11.250	2	1	2	2	1	5	5	1	7	5	5	5
11.250	1	3	1	-	2	1	1	0	-	1	-	2
11.250	7	5	8	5	5	6	5	2	8	3	5	5
11.250	2	3	3	3	2	2	5	7	6	5	4	2
11.250	0	3	1	1	2	3	3	8	4	4	5	4
11.250	0	1	0	0	1	0	5	0	0	0	3	3
11.250	0	2	0	2	3	2	6	8	3	5	1	3
11.250	1	2	0	2	0	1	1	5	5	0	0	0
11.250	4	2	10	2	1	1	0	6	5	2	3	0
11.250	3	3	8	4	2	6	1	7	4	0	2	0
11.250	0	1	6	0	0	0	1	0	0	0	0	1
11.250	0	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0

R1	R2	R3	R4
△-CH2	CH3	NO2	CF3
△-CH2	C2H5	NO2	CF3
△-CH2	n-C3H7	NO2	CF3
△-CH2	1-C3H7	NO2	CF3
△-CH2	n-C4H9	NO2	CF3
△-CH2	△-CH2	NO2	CF3
△-CH2	(CH2)3SCH3	NO2	CF3
△-CH2	CH3	NO2	SO2CH3
△-CH2	C2H5	NO2	SO2CH3
△-CH2	n-C3H7	NO2	SO2CH3
△-CH2	n-C4H9	NO2	SO2CH3
△-CH2	(CH2)3SCH3	NO2	SO2CH3

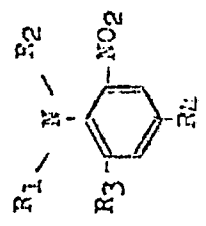
417132



CUADRO IV (continuación)

PRUEBA DE PREEMERGENCIA

ACTIVIDAD HERBICIDA



R1	R2	R3	R4	Regimen kg/ha	Mais	Frijol de soya	Algodon	Arroz	Dondego matutino	Tomate	Avena	Cerezo chuelo	Matillo	Corriente Amrilla	Hierba de las Vellotas	Mostaza
△-CH2	n-C3H7	NO2	H	11.250	3	2	1	3	2	4	5	7	6	5	5	4
△-CH2	C2H5	NO2	H	11.250	2	2	6	2	3	6	3	9	5	7	4	9
△-CH2	n-C3H7	NO2	CH3	11.250	3	3	1	2	3	5	6	7	7	5	3	5
△-CH2	C2H5	NO2	CH3	11.250	5	5	3	3	2	6	5	9	9	7	2	7
△-CH2	n-C3H7	NO2	C≡N	11.250	0	0	0	0	0	4	1	5	3	2	0	0
△-CH2	C2H5	NO2	C≡N	11.250	0	1	0	0	0	1	1	4	2	0	2	1
△-CH2	n-C3H7	H	CF3	11.250	3	2	1	3	2	2	0	3	2	2	1	1
△-CH2	H	NO2	CF3	11.250	0	1	10	2	0	1	0	0	0	0	0	0
△-CH2	C2H5	NO2	CF3	11.250	0	1	10	0	1	3	0	7	6	4	1	2
◇-CH2	C2H5	NO2	CF3	11.250	8	6	0	0	1	8	5	9	8	8	2	5
○-CH2	C2H5	NO2	CF3	11.250	0	2	3	4	1	2	1	0	0	0	0	0
○-CH2	CH3	NO2	CF3	11.250	1	2	1	1	1	1	1	7	2	1	1	2
○-CH2	C2H5	NO2	S02CH3	11.250	3	1	0	0	0	3	2	6	1	0	1	0
○-CH2	CH3	NO2	S02CH3	11.250	2	2	2	2	1	1	1	0	0	0	0	0
○-CH2	CH3	NO2	S02CH3	11.250	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
○-CH2	CH3	NO2	S02CH3	11.250	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0



CUADRO V

Tratamiento	Régimen kg/ha	Clasificaciones					
		Algodón	Frijol de soya	Mafz	Betabel	H.H.A. (*)	H.P. XXXX
5. CPTD-S	0.562	1.7	1.0	0.7	1.7	1.0	1.0
Treflan-S	0.562	2.0	2.7	1.0	2.0	2.3	3.7
CPTD-I	0.562	1.7	0.7	1.0	6.3	6.0	7.7
Treflan-I	0.562	0.3	3.3	2.3	6.7	7.3	7.7
CPTD-S	1.125	1.0	1.3	0.7	1.3	4.0	4.7
10. Treflan-S	1.125	5.3	5.7	2.3	4.0	4.7	6.3
CPTD-I	1.125	0.0	3.3	2.0	6.7	9.0	8.7
Treflan-I	1.125	0.33	2.8	3.0	9.7	9.0	9.0
CPTD-S	2.250	3.7	3.7	1.3	5.3	5.0	5.0
Treflan-S	2.250	3.7	3.7	0.7	4.0	5.0	5.7
15. CPTD-I	2.250	3.0	3.3	3.3	9.7	8.7	8.7
Treflan-I	2.250	0.7	5.0	7.0	10.0	9.0	9.0

CPTD = N-ciclopropilmetil-N-n-propil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina.

20. F.H.A.<sup>SE</sup> = hierbas de hoja ancha.

H.P.<sup>XXXX</sup> = hierbas de tipo de pasto.

S = aplicación de superficie.

I = incorporación en la tierra.

#### EJEMPLO 23

25. El efecto de N-ciclopropilmetil-N-n-propil-4-trifluometil-2,6-dinitroanilina contra una serie de hierbas de tipo de pasto en una prueba del herbicida incorporado en la tierra durante la preemergencia, se llevó a cabo a razón de 1.406 kg/ha. El dato se resume a continuación:

417132

38



	<u>Margari- ta de los sem- brados</u>	<u>Maici- lio</u>	<u>Ballico anual</u>	<u>Carri- cera a marilla</u>	<u>Pasto de gra nero</u>	<u>Garra- chuelo</u>
1.406 kg por ha.	7	8	9	8	8	9

5. Los ejemplos 24 y 25 ilustran las composiciones o formulaciones pesticidas típicas de esta invención. Las partes son en peso.

EJEMPLO 24

10. Un concentrado de polvo humectable típico que se diluye hasta la concentración deseada, dispersándose en agua tiene la siguiente composición:

	<u>Partes</u>
Ingrediente activo	50
Portador sólido (v.gr., attapulguita)	42
15. Dispersante (sal de monocalcio del ácido alquilarilsulfónico polimérico)	4
Agente humectante (sulfato de alquilnafenato de sodio (Nekal BA-75'))	4

EJEMPLO 25

20. Un concentrado líquido que se diluye en el campo con agua tiene la siguiente composición:

	<u>Partes</u>
Ingrediente activo	45
Xileno	45
25. Emulsionante (mezcla de dodecibencensulfonato de calcio y aducto de óxido de alquilarilpolietileno)	10

REIVINDICACIONES

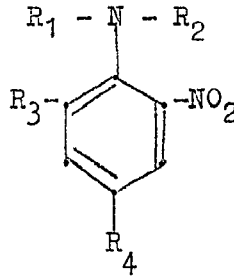
Descrito el objeto del presente invento, se decla



417132

ran como no divulgadas ni practicadas en España las siguientes reivindicaciones.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de derivados de cicloalcano de compuestos arilo nitrados, constituyentes del compuesto activo en formulaciones herbicidas, de la fórmula general

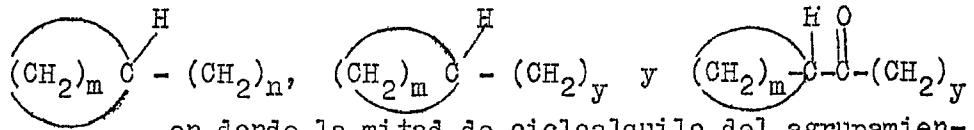


10.

en donde

$R_1$  es un agrupamiento que contiene cicloalquilo que se selecciona del grupo que consiste de

15.



en donde la mitad de cicloalquilo del agrupamiento se selecciona entre cicloalquilo no sustituido y cicloalquilo sustituido, siendo m un entero positivo de 2 a 9, siendo n 0 ó de 1 a 3, y siendo y 1 a 3;

20.

$R_2$  se selecciona del grupo que consiste de H, alquilo, alquenoilo o alquinoilo alifático de  $C_1$  a  $C_{12}$  de cadena recta o ramificada, cicloalquilo de  $C_3$  a  $C_8$ ; cicloalquilalquilo de  $C_3$  a  $C_{10}$ ; alcoxilalquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$ ; haloalquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$ ; cianoalquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$ ; acilo de  $C_2$  a  $C_6$ ; alquilmercaptoalquilo de  $C_1$  a  $C_6$  y análogos oxidados con azufre de los mismos;

25.



417132



- $R_3$  se selecciona entre H,  $\text{NO}_2$ , halógeno, alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , y  $\text{C}\equiv\text{N}$ ; y
- $R_4$  se selecciona entre H, alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ ; haloalquilo, cicloalquilo, halógeno,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ , fenilo, fenilo sustituido,  $\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{SO}_2\text{NR}_5\text{R}_6$  en donde  $\text{R}_5$  y  $\text{R}_6$  pueden ser iguales que  $\text{R}_2$  anterior,  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_x$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{O})_x$ , y  $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}(\text{O})_x$ , en donde x es 0, 1 ó 2,
5. caracterizado por hacerse reaccionar 1-cloro-2-nitro-bence
10. no sustituido en posiciones 4 y 6 por los radicales  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_3$  respectivamente, con una amina de la estructura  $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$ , eventualmente formada en la reacción previa entre un cloruro de ácido cicloalcanilcarboxílico con una amina primaria y reducción posterior de la cicloalcanocarboxilamida
15. N-sustituída formada, con eliminación del clorhídrico desprendido en un exceso de la citada amina, opcionalmente reemplazable por una amina terciaria capaz, asimismo, de absorber el clorhídrico formado en la reacción, en la cual los sustituyentes  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  de los componentes reactivos tienen el mismo significado ya descrito para la fórmula general.
- 20.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que los substituyentes de la mitad de cicloalquilo sustituido de  $\text{R}_1$ , según el significado descrito para la fórmula general, se seleccionan de un modo preferente del grupo alquilo, alquenoilo, halógeno y ciano.

25.

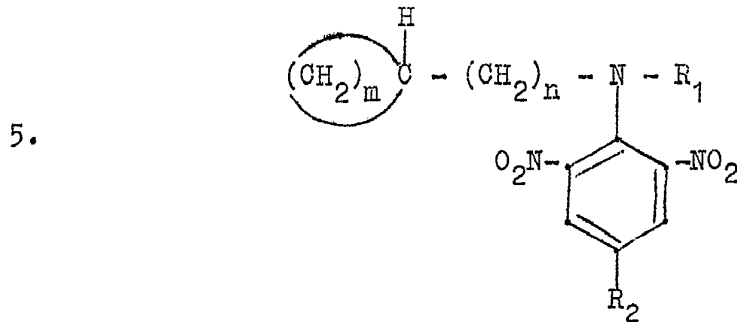
3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque especialmente se seleccionan los substituyentes de los agentes reactivos citados en orden a la





417132

Formación del compuesto de la fórmula general que presenta la estructura



en donde

10. m es 2 a 9;  
 n es 0 ó 1 a 3;  
 R<sub>1</sub> se selecciona entre H, un compuesto alifático de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> de cadena recta o ramificada, cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, cicloalquilalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, alcoxilalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y haloalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>; y  
 15. R<sub>2</sub> se selecciona entre H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, haloalquilo CF<sub>3</sub>, C≡N, fenilo, fenilo sustituido, CH<sub>3</sub>S(O)<sub>x</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S(O)<sub>x</sub>, y C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S(O)<sub>x</sub> en donde x =  
 20. = 0, 1 ó 2.

4.- Procedimiento para la preparación de derivados de cicloalcano de compuestos arilo nitrados.

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

Madrid, a 21 de Julio 1973

p. a. JAIME ISERN

P. P.

Firmado: FELIPE PRIETO