

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	<b>466142</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			19.1.78		

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**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	761.515		21.1.77		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE CICLO ALCANOCARBOXANILIDA"

71	SOLICITANTE (S)
	SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 3119 SPA)

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

72	INVENTOR (ES)
	Kurt Hans Gerhard Pilgram y Richard Daniel Skiles

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 67.832)

La presente invención se refiere a nuevos derivados de cicloalcanocarboxanilida que tienen actividad herbicida útil. La invención se refiere también a composiciones herbicidas que comprenden como ingrediente activo al menos uno de los derivados de cicloalcanocarboxanilida según la presente invención. La presente invención se refiere también a un método de combatir el crecimiento de plantas aplicando un derivado de cicloalcanocarboxanilida según la invención presente, o una composición que comprende al menos un derivado de cicloalcanocarboxanilida según la presente

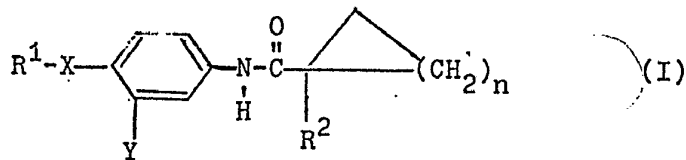
10

5-1-78

invención a un lugar que contiene plantas que han de comba-  
tirse.

Los nuevos derivados de cicloalcanocarboxanilida  
según la presente invención pueden representarse por la fór-  
mula general

5



10

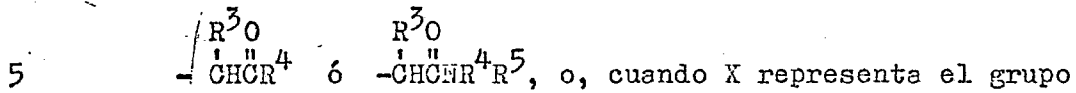
donde X representa un resto O, S, SO, SO<sub>2</sub> ó -NR<sup>3</sup>; Y repre-  
senta un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo ciano, ni-  
tro, C(R<sup>3</sup>)-NOR<sup>3</sup> o C(O)R<sup>3</sup>, o el grupo -Zp-alcoholo en el que  
la porción de alcoholo contiene de 1 a 6 átomos de carbono  
y puede estar sustituido por uno o más átomos de flúor, clo-  
ro, o bromo, y Z representa un grupo O, S, SO ó SO<sub>2</sub>; R<sup>1</sup>  
representa un grupo alcoholo de desde 1 a 6 átomos de carbo-  
no, un grupo alquénilo de desde 2 a 6 átomos de carbono o  
un grupo arilo de desde 6 a 10 átomos de carbono, cada uno  
de ellos sustituido opcionalmente por uno o más átomos de  
flúor, cloro o bromo, o representa un grupo alquinilo de  
desde 3 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoialcoholo en el  
que cada alcoholo contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un  
grupo cicloalcoholo que tiene de 3 a 7 átomos de carbono en  
el anillo, un grupo aralcoholo de desde 7 a 9 átomos de car-

15

20

25

bono sustituido opcionalmente en el anillo por uno o dos átomos de flúor, cloro o bromo, o por un grupo alcoholo de desde 1 a 4 átomos de carbono, un grupo de fórmula



$NR^3-$ , entonces  $R^1$  puede representar el grupo  $-\overset{\overset{O}{||}}{C}R^6$ ,

$-SO_2R^6$ , o, cuando X representa el grupo  $SO_2$ , entonces

10

$R^1$  puede representar también el grupo  $-NR^4R^5$ ,  $-NR^4-\overset{\overset{O}{||}}{C}R^6$  ó  $-NR^4SO_2R^6$ ;  $R^2$  representa un grupo alcoholo de desde

1 a 6 átomos de carbono, un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo alcoxi o alcoholitio en el que la parte de

15

alcoholo contiene de 1 a 6 átomos de carbono; con la condición de que cuando Y representa un grupo  $NO_2$  y X

representa un resto O, entonces  $R^1$  no representa un grupo metilo;  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo

20

o cicloalcoholo de hasta 6 átomos de carbono, y  $R^5$  puede representar también un grupo alcoxi de hasta 6 átomos de carbono; cuando X representa el grupo  $-NR^3-$ ,  $R^1$  y  $R^3$  pueden formar conjuntamente una parte de un anillo

25

heterocíclico, tal como  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m\text{CH}_2-$ ,  $-\overset{\overset{O}{||}}{C}(\text{CH}_2)_2\overset{\overset{O}{||}}{C}-$   
 $\text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3$

6  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ; cuando  $\text{R}^1$  representa el grupo  
- $\text{NR}^4\text{R}^5$ , entonces  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  pueden formar conjuntamente  
parte de un anillo heterocíclico, como se ha mostrado an-  
tes para  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^3$  cuando se toman en conjunto;  $\text{R}^6$  represen-  
5 ta un grupo alcohol de desde 1 a 6 átomos de carbono, o  
un grupo arilo o aralcohol de desde 6 a 10 átomos de  
carbono, opcionalmente sustituido por uno o más átomos  
de flúor, cloro o bromo; m es 2 ó 3; n es 1 ó 2; y p es  
0 ó 1.

10. Los compuestos mostrados en la fórmula I anterior  
son derivados de ácidos ciclopropanocarboxílicos susti-  
tuídos o ciclobutanocarboxílicos sustituidos, de tal mo-  
do que n es la fórmula I es 1 ó 2. Los ejemplos en los  
que  $\text{R}^2$  en la fórmula representa un grupo alcohol inclu-  
15 yen metilo, etilo, propilo, y n-butilo;  $\text{R}^2$  puede repre-  
sentar también un grupo metoxi- o metiltio o sus homólo-  
gos de alcohol inferior.

Por regla general, los compuestos preferidos por  
sus propiedades herbicidas son los compuestos de fórmula  
20 I en los que n es 1 y  $\text{R}^2$  representa un grupo metilo.  
Los compuestos en los que  $\text{R}^2$  representa un átomo de cloro  
son también muy activos. También son deseables los com-  
puestos en los que  $\text{R}^2$  representa un grupo metoxi.

25 El grupo Y puede representar un átomo de cloro,  
bromo o flúor, un grupo ciano, nitro, amino no sustituido,

metilamino, carboxilo, metoxicarbonilo, aminocarbonilo, metilaminocarbonilo, formilo, hidroximinometilo, trifluorometilo, trifluorometoxi, metilo, etilo, metilsulfonilo o trifluorometilsulfonilo.

5 Por sus propiedades herbicidas se prefieren los compuestos de fórmula I en los que Y representa un grupo trifluorometilo. Los compuestos en los que Y representa un átomo de cloro o un grupo metilo o nitro son también muy activos.

10  $R^1$  puede representar un grupo alcoholilo de cadena lineal o preferiblemente ramificada, tal como un grupo metilo, etilo, isopropilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, isoamilo, 2-cloroetilo, trifluorometilo, alilo, fenilo, p-clorofenilo, naftilo o propargilo. Cuando  $R^1$  representa un grupo cicloalcoholilo, puede  
15 alcoholizarse o unirse a X por un grupo alcoholileno, por ejemplo un grupo ciclopropilo, ciclohexilo, metilciclopropilo o ciclopropilmetilo. Además,  $R^1$  puede representar grupos tales como metoxietilo, bencilo, fenetilo,  
20 p-clorobencilo u o-metilbencilo, o, cuando X representa el grupo  $-NR^3$ , entonces  $R^1$  puede representar un grupo acetilo, propionilo, caproilo, benzóilo, metilsulfonilo, trifluoroacetilo o dimetilamino, o, cuando X representa el grupo  $SO_2$ , entonces  $R^1$  puede representar también un  
25 grupo amino no sustituido, monometilamino, dimetilamino,

acetamido o metilsulfonilamino.

5 Se prefieren generalmente los compuestos en los que  $R^1$  representa un grupo alcohol de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo cicloalcohol. Son especialmente  
10 activos los compuestos en los que  $R^1$  representa un alcohol de cadena ramificada, tal como un grupo isopropilo o terc-butilo. Los derivados de etilo, metilo y ciclopropilmetilo y las formas alcoholadas en el anillo parecen ser también altamente activas. Las variaciones de actividad, naturalmente, dependen de las combinaciones individuales de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , X e Y.

15  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  representen cada una independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alcohol, tal como un grupo metilo o etilo o un grupo cicloalcohol, tal como un grupo metilciclopropilo, ó  $R^5$  puede representar también un grupo alcoxi, tal como un grupo metoxi o etoxi. Si bien cuando X representa un grupo  $-NR^3$ , entonces  $R^3$  representa preferiblemente un grupo isopropilo, n-propilo o terc-butilo.

20  $R^6$  puede representar un grupo alcohol, tal como un grupo metilo, etilo, isopropilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, isoamilo o hexilo, o un grupo arilo o aralcohol, tal como un grupo fenilo, p-clorofenilo, 2-bromofenilo, naftilo, fenetilo o bencilo.

25 Las especies consideradas dentro del objeto

de la presente invención incluyen los compuestos según la fórmula I en los que  $R^1$ , X, Y y  $R^2$  tienen los significados siguientes:

5 isopropilo, O,  $CF_3$ ,  $n-C_4H_9$ ; isoamilo, O,  $NO_2$ ,  $n-C_4H_9$ ;  
 $CH_3CO$ , O,  $NO_2$ ,  $C_2H_5$ ; terc-butilo, NH,  $CF_3$ ,  $OCH_3$ ; sul-  
famoilo, ( $R_1 + X$ ), Et,  $SCH_3$ ;  $i-C_3H_7$ , O, Me, F e  $i-C_4H_9$ ,  
 $SO_2$ ,  $CF_3$ , F.

10 Las especies consideradas en las que X representa el radical O e Y el grupo trifluorometilo son aquellas en que  $R^1$  y  $R^2$  tienen los significados siguientes:  
isobutilo, metilo; isoamilo, propil-2-fluorobencilo, metilo; 2-clorobencilo, n-butilo; 4-clorobencilo, metilo; 2,6-diclorobencilo, etilo; propargilo, metilo y sec-butilo, propilo.

15 Por sus propiedades herbicidas se prefieren los compuestos según la fórmula I en los que X represente el resto O,  $R^2$  representa un grupo metilo y  $R^1$  representa un grupo alcoholilo de desde 1 a 4 átomos de carbono, un grupo ciclopropilmetilo o un grupo 1-metilciclopropilo.  
20 El grupo alcoholilo es preferiblemente un grupo sec-butilo o isopropilo. Los grupos haloalcoholilo, tales como los grupos 2-cloroetilo, son también deseables.

25 Las especies consideradas en las que X representa el resto S, SO ó  $SO_2$  e Y el grupo trifluorometilo son aquéllas en que  $R^1$ , X y  $R^2$  tienen los significados

siguientes:  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4$ , S, metilo; alilo, S, pentilo; isoami-  
lo, SO, etilo; i- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{SO}_2$ , n- $\text{C}_4\text{H}_9$ ; ciclopropilo, SO, meti-  
lo; 2-fluorobencilo,  $\text{SO}_2$ , n- $\text{C}_3\text{H}_7$ ; 2-clorobencilo, S, meti-  
lo; sec- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{SO}_2$ , metilo; 4-clorobencilo, SO, n- $\text{C}_4\text{H}_9$ ;  
5 2,6-diclorobencilo,  $\text{SO}_2$ , metilo; propargilo, S, etilo y  
sec- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{SO}_2$ , n- $\text{C}_3\text{H}_7$ .

Por sus propiedades herbicidas se prefieren los  
compuestos en los que X representa el resto S, SO ó  $\text{SO}_2$ ,  
 $\text{R}^2$  representa un grupo metilo y  $\text{R}^1$  representa un grupo al-  
10 cohilo de 1 a 4 átomos de carbono, tales como un grupo me-  
tilo, isopropilo o isobutilo. Son compuestos que parecen  
ser especialmente útiles aquéllos en los que  $\text{R}^1$  representa  
un grupo isopropilo o etilo.

Las especies consideradas en las que X represen-  
15 ta el grupo  $\text{NR}^3$  e Y el grupo trifluorometilo son aquellas  
en que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^2$  tienen los significados siguientes:  
terc-butilo, H, metilo; fenilo, H, metoxilo; propargilo,  
H, metiltio; bencilo, H, F; metoxi, metilo, metilo; metil-  
sulfonilo, H, metilo; trifluorometilsulfonilo, H, metilo;  
20 acetilo, H, metilo y trifluorometilo, H, metilo.

Una subclase preferida por sus propiedades her-  
bicidas es la de los compuestos de fórmula I en los que  
X representa el grupo  $\text{NR}^3$ , donde  $\text{R}^3$  representa un átomo  
de hidrógeno o un grupo alcoholo de 1 a 4 átomos de car-  
25 bono, tal como un grupo metilo, etilo o propilo, y  $\text{R}^1$

representa un grupo alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente un grupo isopropilo, terc-butilo o n-propilo.

5 Las especies consideradas en las que  $R^1$  representa un grupo  $-NR^4R^5$ ,  $-NR^4SO_2R^6$  ó  $-NR^4C(O)R^6$ , X representa el resto  $SO_2$  e Y un grupo trifluorometilo, son aquellas en las que  $R^4$ ,  $R^5$  (ó  $R^4$  y  $R^6$ ) y  $R^2$  tienen los significados siguientes:

10 H, H, metilo; metoxi, metilo, metilo; terc-butilo, H, metilo; 1-metilciclopropilo, H, metilo; acetilo, H, metilo; trifluoroacetilo, H, metilo; (H, metilo), metilo y (H, trifluorometilo), metilo.

15 De modo similar, los compuestos de las subclases anteriores, en los que Y representa un átomo de halógeno, especialmente un átomo de bromo o cloro, o un grupo metilo en lugar de un grupo trifluorometilo, son también una subclase muy útil de herbicidas.

20 Los compuestos según la fórmula I en que Y representa un grupo nitro son una subclase útil, por su preparación relativamente fácil y de bajo coste, así como por sus propiedades herbicidas.

25 Las especies consideradas en las que Y representa un grupo nitro son aquellas en que  $R^1X$  y  $R^2$  tienen los significados siguientes:  
propiloxietilsulfonilo, etilo; isobutiltio, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; etilsulfinilo, propilo; aliloxi, etilo y 2,6-diclorobencilsul-

fonilo, propilo.

Se prefieren por sus propiedades herbicidas los compuestos en que Y representa un grupo nitro y  $R^1$  representa un grupo alcoholo de 2 a 4 átomos de carbono. Se muestran como compuestos especialmente útiles aquéllos en que  $R^1$  representa un grupo isopropilo y X representa un resto O, S, SO ó  $SO_2$ , ya que estos compuestos muestran selectividades para cultivos útiles. Los compuestos en los que X representa un grupo  $NR^3$  son también altamente activos.

Las especies consideradas en las que Y representa un grupo alcoholo son aquéllas en que  $R^1X$ , Y y  $R^2$  tienen los significados siguientes:

etoxilo, metilo, metilo; ciclopropilmetoxilo, metilo, metilo; 1-ciclopropiletoxi, metilo, metilo; 1-metilpropoxi, metilo, metilo; isopropoxi, etilo, etilo; etiltio, metilo, metilo; etilsulfonilo, metilo, metilo; metiltio, metilo, metilo; metilsulfonilo, metilo, metilo; isopropiltio, metilo, metilo; isopropilsulfonilo, metilo, metilo; metiltio, isopropilo, metilo, isopropilamino, metilo, metilo; terc-butilamino, metilo, metilo; (1-metilciclopropil)amino, metilo, metilo; sulfamoilo, metilo, metilo; metoxi, sec-butilo, metilo; (N-metoxi-N-metil)amino, metilo, metilo; N-(metilsulfonil)amino, metilo, metilo; N-(trifluorometilsulfonil)amino, metilo, metilo; acetamido, metilo, metilo,

y trifluoroacetamido, metilo, metilo.

Las especies consideradas en las que Y representa un átomo de bromo son aquéllas en las que  $R^1X$  y  $R^2$  tienen los significados siguientes:

5                    etoxi, metilo; metoxi, metilo; 2-metilpropoxi, metilo; 1-ciclopropiletoxi, metilo; etiltio, metilo; metiltio, metilo; isopropiltio, metilo; etilsulfonilo, metilo; dimetilamino, metilo; dietilamino, metilo; isopropilamino, metilo, y terc-butilamino, metilo.

10                   También se consideran los correspondientes derivados clorados:

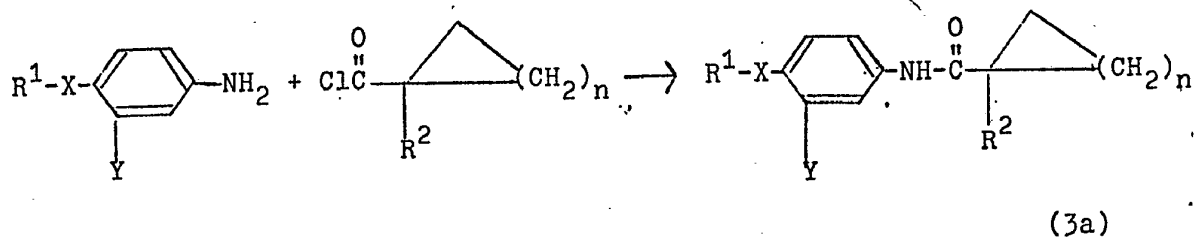
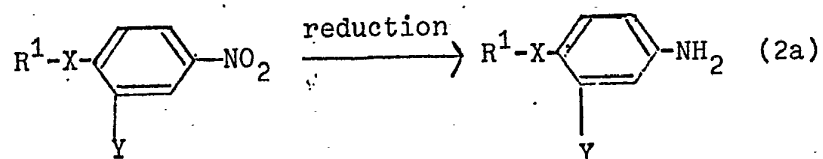
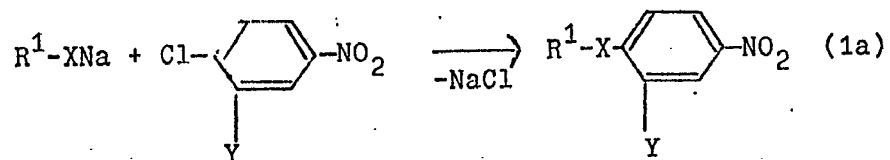
sulfamoilo, metilo; dimetilsulfamoilo, metilo; terc-butilsulfamoilo, metilo; N-(acetil)sulfamoilo, metilo; N-(metilsulfonil)sulfamoilo, metilo; N-(metoxi-N-metil)amino, metilo; N-(metilsulfonil)amino, metilo; N-(trifluorometilsulfonil)amino, metilo; acetamida, metilo, y trifluoroacetamido, metilo, así como los siguientes derivados fluorados:

15                   isopropoxi, metilo; isopropilamino, metilo; etiltio, metilo; isobutilsulfonilo, metilo, y sec-butoxi, metilo.

20                   Naturalmente, pueden usarse también los correspondientes derivados de bromo.

Las cicloalcancarboxanilidas según la fórmula I pueden prepararse según la siguiente serie de reacciones:

25



15

El compuesto apropiado de alcóxido o mercaptida de sodio (o la amina apropiada) se deja reaccionar con un 4-cloronitrobenceno sustituido en posición 3- en la operación (1a), dando un nitrobenceno disustituido en 3,4, que se reduce en la operación (2a) dando la correspondiente anilina. En la operación (3a) la anilina y un cloruro cicloalcanocarboxílico se dejan reaccionar para dar la cicloalcanocarboxanilida deseada según la fórmula I.

20

25

La reacción (1a) se efectúa fácilmente mezclando los reaccionantes en un disolvente tal como un alcohol, dimetilsulfóxido o dimetilformamida a temperatura ambiente,

o a temperatura moderadamente elevada, por ejemplo hasta 150°C.

La reducción de los nitrobenzenos disustituídos en 3,4-, operación (2a), se efectúa fácilmente en agua hirviendo que contiene limaduras de hierro y hasta 5% de ácido acético o clorhídrico. Sin embargo, se puede aplicar aquí cualquiera de las numerosas técnicas de reducción que reducen un grupo nitro aromático al correspondiente grupo amino (véase, por ejemplo, R. Schröter y F. Möller en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Vol 11, 1, parte IV, pags. 341-731, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1957)).

Los derivados correspondientes de 4'-hidrocarbilsulfinilo o de sulfonilo se preparan tratando el derivado apropiado de 4'-hidrocarbilitio con ácido metacloroperoxibenzoico al 85%.

La reacción de acilación (3a) se efectúa tratando la anilina disustituída en 3,4 con un cloruro de ácido cicloalcanocarboxílico en un disolvente adecuado, tal como éter, tetrahidrofurano, benceno, tolueno o hexano en presencia de un equivalente molar de una base orgánica o inorgánica que pueda servir como aceptor del cloruro de hidrógeno formado en la reacción. Pueden usarse bases orgánicas, tales como aminas terciarias (piridina, trietilamina, colidina, N,N-dimetilanilina, dietilisopropilamina) o ba-

ses inorgánicas ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) para recoger el cloruro de hidrógeno formado durante la reacción de acilación.

5 Los cloruros de ácidos cicloalcanocarboxílicos usados en la reacción, o los ésteres sencillos a partir de los cuales pueden generarse se conocen en general en la técnica (por ej. patentes de los EE.UU. Nos. 3.277.171, 3.211.544 y la solicitud de patente Sudafricana 64/1283).

10 Los cloruros de ácidos 1-fluorocicloalcanocarboxílicos pueden prepararse fácilmente tratando éster etílico de ácido 1-clorocicloalcanocarboxílico con fluoruro de potasio, a temperaturas elevadas, opcionalmente en presencia de disolventes y/o catalizadores de transferencia de fase, y convirtiendo el éster en cloruro de ácido de modo conocido.

15 Los cloruros de ácidos 1-bromocicloalcanocarboxílicos pueden prepararse por bromación de cloruros de ácidos cicloalcanocarboxílicos en condiciones de reflujo en una atmósfera de nitrógeno.

20 El cloruro de ácido 1-etoxiciclobutanocarboxílico usado en la preparación de las anilidas anteriores puede prepararse por tratamiento con álcali de 1-bromociclobutanocarboxilato de etilo, un compuesto conocido, desprendiendo una mezcla de ácido 1-bromociclobutanocarboxílico y ácido 1-etoxiciclobutanocarboxílico, y conversión en los  
25 cloruros de ácidos correspondientes de modo conocido, por

ej. por tratamiento con cloruro de tionilo.

Se ha encontrado que los compuestos según la presente invención, por ejemplo 4'-(isopropilamino)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida, 4'-(isopropoxi)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida, y 4'-(isopropiltio)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida son útiles para combatir el desarrollo de plantas indeseables. Es decir, se ha encontrado que ciertos miembros de tal clase son herbicidas eficaces contra una amplia variedad de especies de plantas. Otros miembros de la clase son eficaces sólo contra un número limitado de especies de plantas, y se consideran herbicidas selectivos. Algunos de los compuestos muestran un alto grado de actividad herbicida en la represión de una variedad de especies económicamente importantes de malezas herbáceas y de hoja ancha. Algunos de los compuestos son particularmente útiles como herbicidas selectivos para uso en ciertos cultivos importantes.

Por lo tanto, la invención incluye también composiciones reguladores del desarrollo de las plantas que comprenden un vehículo o un agente tensioactivo, o ambos, y, como ingrediente activo, al menos un derivado de cicloalcano-carboxanilida según la fórmula I. Igualmente, la invención incluye además un método de combatir el crecimiento de plantas, que comprende aplicar al lugar una can-

tidad eficaz de una cicloalcanocarboxenilida según la fórmula I.

5 La expresión "vehículo", tal como se usa aquí significa un material sólido o líquido, que puede ser inorgánico u orgánico y de origen sintético o natural, con el que el compuesto activo se mezcla o se formula para facilitar su aplicación a la planta, a la semilla, al suelo, o a otro objeto a tratar, o en su almacenamiento, transporte o manejo.

10 Son vehículos sólidos adecuados las arcillas y silicatos naturales y sintéticos, por ejemplo las sílices naturales, tales como las tierras de diatomeas; los silicatos de magnesio, por ejemplo, los talcos; los silicatos de magnesio y aluminio, por ejemplo atapulgitas y vermiculitas; los silicatos de aluminio, por ejemplo caolinitas, 15 montmorillonitas y micas; carbonatos de calcio; sulfato de calcio; óxidos de silicio hidratados sintéticos y silicatos de calcio o aluminio sintéticos; elementos, tales como carbono y azufre; resinas naturales y sintéticas, por ejemplo 20 resinas de cumarona, polímeros y copolímeros de poli (cloruro de vinilo) y estireno; policlorofenoles sólidos; asfalto, ceras, tales como cera de abejas, cera de parafina y ceras minerales cloradas; y fertilizantes sólidos, por ejemplo superfosfatos.

25 Son ejemplos de vehículos líquidos adecuados

5 el agua, los alcoholes, por ejemplo isopropanol, glicoles;  
cetonas, tales como acetona, metil-etil-cetona, metil-iso-  
butil-cetona y ciclohexanona; éteres; hidrocarburos aromá-  
ticos, tales como benceno, tolueno y xileno; fracciones  
de petróleo, por ejemplo queroseno, aceites minerales li-  
geros; hidrocarburos clorados tales como tetracloruro de  
carbono, percloroetileno, tricloroetano, incluyendo com-  
puestos gaseosos que normalmente son vapores, licuados.  
Frecuentemente son adecuadas las mezclas de diferentes  
10 líquidos.

El agente tensioactivo puede ser un agente emul-  
sionante o un agente dispersante o un agente humectante;  
puede ser iónico o no iónico. Puede usarse cualquiera de  
los agentes tensioactivos que se aplican usualmente para  
15 formular herbicidas o insecticidas. Son ejemplos de agen-  
tes tensioactivos adecuados las sales de sodio o calcio  
de ácidos poliacrílicos y ácidos ligninsulfónicos; los  
productos de condensación de ácidos grasos o aminas o  
amidas alifáticas que contienen al menos 12 átomos de car-  
20 bono en la molécula con óxido de etileno y/u óxido de pro-  
pileno; ésteres de ácidos grasos de glicerina, sorbitán,  
sacarosa o pentaeritrita; productos de condensación de  
éstos con óxido de etileno y/u óxido de propileno; produc-  
tos de condensación de alcoholes grasos o alcohol-fenoles,  
25 por ejemplo p-octilfenol ó p-octilcresol, con óxido de

5 etileno y/u óxido de propileno; sulfatos o sulfonatos de estos productos de condensación, sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, preferiblemente sales de sodio o ésteres de ácido sulfúrico o sulfónico que contienen al menos 10 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo laurilsulfato de sodio, alcohol-sulfatos secundarios de sodio, sales de sodio de aceite de ricino sulfonado, y alcohol-aril-sulfonatos de sodio, tales como dodecibencenosulfonato de sodio; y polímeros de óxido de etileno y 10 copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno.

Las composiciones de la invención pueden formularse en forma de polvos humectables, polvos finos, gránulos, disoluciones, concentrados emulsionables, emulsiones, concentrados en suspensión y aerosoles. Los polvos humectables se mezclan usualmente de modo que contienen 25, 50 ó 75% en peso de agente tóxico, y usualmente 15 contienen además del vehículo sólido 3-10% en peso de un agente dispersante, 1-5% en peso de un agente tensioactivo, y, cuando es necesario, 0-10% en peso de estabilizante(s) y/u otros aditivos, tales como penetrantes o agentes adherentes. Los polvos finos se formulan usualmente en forma de concentrado en polvo fino que tiene una composición similar a las del polvo humectable, pero sin agente dispersante ni tensioactivo, y se diluyen en el campo con 20 más vehículo sólido para dar una composición que usualmen-

25

te contiene de 0,5 a 10% en peso de agente tóxico. Los gránulos se preparan usualmente de modo que tengan un tamaño entre 0,1676 y 0,152 mm) y pueden fabricarse por técnicas de aglomeración o impregnación. En general, los gránulos contendrán de 0,5 a 25% en peso de agente tóxico y de 0 a 10% en peso de aditivos, tales como estabilizantes, modificadores de desprendimiento lento y agentes aglutinantes. Los concentrados emulsionables contienen usualmente, además del disolvente, y, cuando es necesario, co-disolvente, 10-50% en peso por volumen de agente tóxico, 2-20% en peso por volumen de emulsionantes, y 0-20% en peso por volumen de aditivos apropiados, tales como estabilizantes, penetrantes e inhibidores de corrosión. Los concentrados en suspensión se mezclan de modo que se obtiene un producto estable, que puede fluir y que no sedimenta, y usualmente contienen de 10-75% en peso de agente tóxico, 0,5-5% en peso de agentes dispersantes, 1-5% en peso de agente tensioactivo, 0,1-10% en peso de agentes en suspensión, tales como coloides protectores y agentes tixotrópicos, 0-10% en peso de aditivos apropiados, tales como desespumantes, inhibidores de corrosión, estabilizantes, penetrantes y agentes de adherencia, y, como vehículo, agua o un líquido orgánico en el que el agente tóxico es sustancialmente insoluble; ciertos sólidos orgánicos o sales inorgánicas pueden disolverse en el vehículo para ayudar a

impedir la sedimentación o como agentes anticongelantes para el agua.

5 Las dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo, las composiciones obtenidas diluyendo un polvo humectable o un concentrado, según la invención con agua, también están comprendidos en el objeto de la presente invención. Dichas emulsiones pueden ser de tipo de agua en aceite o de aceite en agua, y pueden tener una consistencia espesa similar a la mayonesa.

10 Las composiciones de la invención pueden contener también otros ingredientes, por ejemplo otros compuestos que tienen propiedades pesticidas, especialmente insecticidas, acaricidas, herbicidas o fungicidas.

15 El método de aplicar los compuestos según la presente invención comprende aplicar un compuesto según la fórmula I, ordinariamente en una composición de uno de los tipos antedichos, a un lugar o área que ha de protegerse contra el crecimiento de plantas indeseables. El compuesto activo, naturalmente, se aplica en cantidades  
20 suficientes para ejercer la acción deseada.

La cantidad de compuesto a usar para combatir la vegetación indeseable depende naturalmente del estado de la vegetación, el grado de actividad deseado, la formulación usada, el modo de aplicación, el clima, la estación del año, y otras variables. Por lo tanto, no son posi-  
25

bles las recomendaciones en cuanto a las cantidades exactas. En general, sin embargo, la aplicación al lugar a proteger de desde 0,11 a 11,2 kilogramos por hectáreas del compuesto usado en esta invención será satisfactoria.

5

EJEMPLOS

El modo en que pueden prepararse los compuestos según la presente invención se ilustra en los ejemplos siguientes, que demuestran la preparación de especies típicas de la invención. En estos ejemplos, las identidades de todos los compuestos, los compuestos intermedios y el final, se confirmaron por análisis elemental y análisis espectral infrarrojo y magnético nuclear. Los ejemplos son con fines de ilustración solamente, y no han de considerarse como limitativos de la invención en modo alguno.

15

Ejemplo 1.

4'-isopropoxi-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida.

20

a) Preparación de 3-(trifluorometil)-4-isopropoxinitrobenzoceno

25

A una disolución enfriada (5°C) de 118 g (0,5 moles) de 3-(trifluorometil)-4-cloronitrobenzoceno en 100 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) se le añadió gota a gota una disolución que tenía 41 g (0,5 moles) de isopropóxido de

sodio en 300 ml de dimetilsulfóxido. La mezcla oscura de reacción se agitó a temperatura ambiente durante una hora, se vertió en agua y se sometió a extracción con éter. Los extractos etéreos se lavaron con agua, se secaron y se concentraron. La recristalización del líquido residual a partir de hexano dió 115,5 g (92,7%) de un sólido cristalino blanco; p. de f. 34-36°C (1a).

b) Preparación de 3-(trifluorometil)-4-isopropoxianilina.

A una mezcla en reflujo que contenía 113,3 g (0,455 moles) de (1a) en 1200 ml de ácido acético acuoso al 5% y 50 ml de metanol, se le añadieron en porciones y con agitación 137,5 g de limaduras de hierro. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante una hora, se filtró estando aún caliente, se enfrió y se sometió a extracción con éter. Los extractos en éter se secaron y se concentraron dando 72,3 g (72,6%) de producto en forma de un aceite de color ámbar (1b).

c) Preparación de 4'-isopropoxi-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxenilida.

A una disolución agitada que contenía 10,9 g (0,05 moles) de (1b) y 5,0 g (0,05 moles) de trietilamina en 100 ml de tetrahidrofurano se le añadieron gota a gota 5,9 g (0,05 moles) de cloruro de ácido 1-metilciclopropanocarboxílico. Esta adición fue exotérmica hasta 55°C. La

mezcla de reacción se agitó y se sometió a reflujo durante 30 minutos, y se concentró bajo presión reducida. El sólido resultante se lavó con agua, se secó y se recristalizó a partir de éter dando 14,5 g (97%) de un sólido cristalino blanco; p. de f. 106-109°C.

Ejemplo 2

4'-(benciloxi)-3'-trifluorometil-1-metilciclopropanocarboxanilida.

10 a) Preparación de 3-(trifluorometil)-4-(benciloxi)nitrobenzoceno.

A una disolución que contenía 45,1 g (0,2 moles) de 3-(trifluorometil)-4-cloronitrobenzoceno en 100 ml de DMSO se le añadió gota a gota, a temperatura ambiente, una disolución que contenía 26 g (0,2 moles) de bencilóxido de sodio en 75 ml de alcohol bencílico, haciendo que la temperatura se elevara a 40°C. Al cabo de 48 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en agua de hielo y se sometió a extracción con éter, y el extracto se secó y se concentró hasta alrededor de 200 ml. A la disolución concentrada se le añadieron 200 ml de hexano y la disolución resultante se enfrió, la filtración dió 51,5 g (87%) de sólido cristalino incoloro; p. de f. 112-114°C (2a).

25 b) Preparación de 3-(trifluorometil)-4-(benciloxi)anilina

5-1-78

A una mezcla en reflujo que contenía 64,5 g (0,217 moles) de (2a) en 700 ml, de ácido acético acuoso al 5% y 30 ml de metanol se le añadieron en porciones, en 15 minutos, 65,5 g de limaduras de hierro. La mezcla se agitó y se sometió a reflujo durante 30 minutos más, se filtró aún caliente, se enfrió y se sometió a extracción con éter. El extracto etéreo se lavó con agua, se secó y se concentró dando 56,0 g (97%) de producto en forma de un aceite de color ámbar claro que cristalizó por reposo. (2b).

10 c) Preparación de 4'-(benciloxi)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida.

A una disolución de 2,7 g (0,01 mol) de (2b) y 2,7 g (0,01 mol) de trietilamina en 50 ml de tetrahidrofurano se le añadieron, con agitación a temperatura ambiente, 1,2 g (0,01 mol) de cloruro de ácido 1-metilciclopropanocarboxílico. Al cabo de una hora, la mezcla de reacción se vertió en agua de hielo y se sometió a extracción con 200 ml de éter. El extracto etéreo se secó y se concentró. La recrystalización del sólido residual a partir de éter dió 3,6 g de producto, p. de f. 120-122°C.

Ejemplo 3

4'-(ciclopropilmetoxi)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida

25 a) Preparación de 3-(trifluorometil)-4-(ciclopro-

pilmetoxi)nitrobenceno.

5 A una disolución enfriada (10°C) que contenía 22,5 g (0,1 mol) de 3-(trifluorometil)-4-cloronitrobenceno en 100 ml de DM30 se le añadió con agitación a temperatura ambiente una disolución que contenía 0,11 moles de ciclopropilmetóxido de sodio (preparado disolviendo 4,9 g de hidruro de sodio al 57% en 7,9 g de ciclopropilmetanol y 50 ml de tetrahidrofureno) en 100 ml de DM30. La mezcla de reacción se calentó a 50°C durante una hora, se vertió en agua de hielo y se filtró. La recristalización del filtrado a partir de hexano dió 11,0 g (42%) de producto en forma de un sólido cristalino blanco, p. de f. 41-44°C (3a).

15 b) Preparación de 3-(trifluorometil)-4-(ciclopropilmetoxi)anilina.

20 A una mezcla en agitación y en reflujo que contenía 11,0 g (0,042 moles) de (3a) en 50 ml de ácido acético acuoso al 5% se le añadieron 28 g de limaduras de hierro y 10 ml de metanol. La mezcla se sometió a reflujo y se agitó vigorosamente durante una hora, y después se extrajo con éter después de enfriar. El extracto etéreo se lavó con bicarbonato de sodio acuoso, se secó y se concentró, dando 9,5 g (98%) de producto, en forma de un aceite ámbar (3b).

25 c) Preparación de 4'-(ciclopropilmetoxi)-3'-

(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida

5 A una disolución de 4,6 g (0,02 moles) de (3b) y 2,0 g (0,02 moles) de trietilamina en 30 ml de tetrahidrofurano se le añadieron 2,4 g (0,02 moles) de cloruro de ácido 1-metilciclopropanocarboxílico. La mezcla se sometió a reflujo durante una hora, se vertió en agua de hielo, y se sometió a extracción con éter. El extracto se secó y se concentró, y el residuo se recristalizó a partir de hexano dando 5,0 g (79%) de sólido cristalino blanco; p. de f. 10 84-85°C.

Ejemplo 4

4'-(metiltio)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida

15 a) Preparación de 3-(trifluorometil)-4-(metiltio)nitrobenceno.

20 A una disolución agitada que contenía 45,1 g (0,20 moles) de 3-(trifluorometil)-4-cloronitrobenceno y 15 g (0,30 moles) de metil mercaptano en 150 ml de DMSO se le añadió gota a gota a temperatura ambiente una disolución que contenía 8,0 g (0,20 moles) de hidróxido de sodio en 20 ml de agua. Esta adición era exotérmica hasta 60°C. Al cabo de una hora, la mezcla de reacción se vertió en agua de hielo. El producto se filtró y se secó dando 45,0 25 g (95%) de sólido amarillo; p. de f. 50°C (4a).

b) Preparación de 3-(trifluorometil)-4-(metiltio)

anilina

5 / A una mezcla que contenía 45,0 g (0,19 moles)  
de (4a) en ácido acético acuoso al 5% a reflujo se le añadi-  
dieron 61 g de hierro en polvo. La mezcla de reacción se  
sometió a reflujo durante 3 horas y se filtró a través de  
Celite (auxiliar de filtración) estando aún caliente. El  
10 producto de filtración enfriado se sometió a extracción  
con éter. El extracto etéreo se lavó con bicarbonato de so-  
dio acuoso al 10%, y después con agua, se secó sobre  $MgSO_4$   
anhidro, y se concentró bajo presión reducida dando 31,8 g  
(81%) de producto en forma de un aceite amarillo claro  
(4b).

15 c) Preparación de 4'-(metiltio)-3'-(trifluorometil)-  
-1-metilciclopropanocarboxanilida.

A una disolución agitada que contenía 31,8 g  
(0,154 moles) de (4b) y 15,6 g (0,154 moles) de trietilamina  
en 200 ml de tetrahidrofurano se le añadieron gota a gota  
durante 10 minutos 18,2 g (0,154 moles) de cloruro de ácido  
20 1-metilciclopropanocarboxílico. Esta adición era exotérmica  
hasta 65°C. La mezcla se agitó y se sometió a reflujo duran-  
te una hora, se vertió en agua de hielo y se filtró. La  
torta del filtro se lavó con agua y se secó dando 43,5 g  
(98%) de producto en forma de un sólido amarillo; p. de f.  
25 97-98°C.

5-1-78

Ejemplo 5

4'-(metilsulfinil)-3'-(trifluorometil)-1-metil-  
ciclopropanocarboxanilida.

5 A una disolución enfriada (5°C) que contenía  
14,5 g (0,05 moles) de 4'-(metiltio)-3'-(trifluorometil)-  
-1-metilciclopropanocarboxanilida (preparada como en el  
Ejemplo 4 anterior) en 150 ml de cloroformo, se le añadió  
gota a gota durante 20 minutos, con agitación, una disolu-  
ción de 10,2 g (0,05 moles) de ácido meta-cloroperoxibenzoí-  
10 co al 85% en 150 ml de cloroformo. La disolución de reac-  
ción se dejó llegar al equilibrio gradualmente hasta 25°C,  
y al cabo de 16 horas se lavó bien con carbonato de sodio  
al 10% y con agua, se secó y se concentró. El sólido resi-  
dual se cristalizó a partir de metanol dando 13,0 g (86%)  
15 de producto en forma de un sólido de color crema claro; p.  
de f. 181-184°C.

Ejemplo 6

20 4'-(metilsulfonil)-3'-trifluorometil-1-metilci-  
clopropanocarboxanilida.

A una disolución agitada que contenía 7,0 g  
(0,024 moles) de 4'-(metiltio)-3'-(trifluorometil)-1-metil-  
ciclopropanocarboxanilida (preparada en el Ejemplo 4 ante-  
rior) en 200 ml de cloroformo se le añadieron gota a gota  
25 durante un período de 10 minutos a temperatura ambiente

10,2 g (0,05 moles) de ácido metacloroperóxibenzoico al 85%. La reacción era exotérmica hasta 50°C. La mezcla de reacción se agitó durante 16 horas, se lavó con carbonato de sodio acuoso al 10% y después con agua. La capa de cloroformo se secó y se concentró hasta sequedad. El residuo se cristalizó a partir de metanol dando 7,5 g (97%) de producto en forma de un sólido de color crema claro; p. de f. 135-138°C.

10 Ejemplo 7

4'-(4-clorofenoxi)-3'-(trifluorometil)-1-metil-ciclopropanocarboxanilida

a) Preparación de 4-(4-clorofenoxi)-3-(trifluorometil)nitrobenzeno

15 A una disolución que contenía 64,2 g (0,5 moles) de 4-clorofenol y 112,7 g (0,5 moles) de 2-cloro-5-nitrobenzotrifluoruro en 400 ml. de DMSO se le añadió gota a gota con agitación, a 30-35°C, una disolución que contenía 20 g (0,5 moles) de hidróxido de sodio en 20 ml de agua. Al cabo de 1,5 horas, la mezcla de reacción se vertió en agua fría y se sometió a extracción con 800 ml de éter. La disolución etérea se secó y se concentró bajo presión reducida dando 20 158 g (99%) de producto, que cristalizó por reposo; punto de fusión 46-48°C (a partir de hexano) (7a).

25 b) Preparación de 4-(4-clorofenoxi)-3-(trifluoro-

metil)anilina

A una mezcla en reflujo que contenía 156 g (0,492 moles) del compuesto nitrado (7a) en 1180 ml de ácido acético acuoso al 5% se le añadieron en porciones 140 g de hierro en polvo. Al cabo de 2 horas, la mezcla de reacción se filtró a través de un auxiliar de filtración, y el residuo se lavó con metanol. Los filtrados reunidos se sometieron a extracción con 7 x 300 ml de éter. Los extractos etéreos reunidos se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso, se secaron y se concentraron, dando 141,5 g de producto; punto de fusión 43-45°C (a partir de hexano) (7b).

c) Preparación de 4'-(4-clorofenoxi)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida.

A una disolución agitada de 5,75 g (0,02 moles) de la amina (7b) en 40 ml de tetrahidrofureno se le añadieron gota a gota 2,4 g (0,02 moles) de cloruro de ácido 1-metilciclopropilcarboxílico. La mezcla se agitó y se calentó a 60°C durante 0,5 horas, se vertió en agua y se filtró. La torta del filtro se recristalizó a partir de éter-hexano (1:3) dando 6,5 g (88%) de producto, p. de f. 115-117°C.

Ejemplo 8

4'-(4-clorofenoxi)-3'-(trifluorometil)-1-butilciclopropanocarboxanilida.

A una disolución que contenía 2,9 g (0,01 mol) de la amina preparada según el Ejemplo 7b) y 1,0 g (0,01 mol) de trietilamina en 50 ml de tetrahidrofurano, se le añadieron gota a gota 1,7 g (0,01 mol) de cloruro de ácido 5 1-butilciclopropanocarboxílico. La mezcla se agitó y se calentó a 60°C durante 0,5 horas, se vertió en agua de hielo y se sometió a extracción con éter. El extracto etéreo se secó y se concentró bajo presión reducida. El jarabe amarillo residual se cristalizó a partir de hexano dando 3,3 g 10 (80%) de producto en forma de un sólido de color canela, p. de f. 104-106°C.

Ejemplo 9

4'-(isopropiltio)-3'-(trifluorometil)-1-metil-  
15 ciclopropanocarboxanilida

a) Preparación de 4-(isopropiltio)-3-(trifluoro-  
metil)nitrobenzoceno

A una disolución que contenía 112,8 g (0,5 moles) de 2-cloro-5-nitrobenzotrifluoruro y 46 g (0,6 moles) de 20 isopropil-mercaptano en 400 ml de DMSO se le añadieron gota a gota, durante 0,5 horas, 40 g de hidróxido de sodio acuoso al 50%. Esta adición fué exotérmica hasta 50°C. Al cabo de 24 horas, la mezcla de reacción se vertió en agua de hielo y se sometió a extracción con 3 x 200 ml 25 de cloruro de metileno. Los extractos reunidos se lavaron

con agua, se secaron y se concentraron, dando 132 g (99%) de producto en forma de un líquido de color naranja (9a).

b) Preparación de 4-(isopropiltio)-3-(trifluorometil)anilina.

5 Una mezcla que contenía 132,5 g (0,5 moles) del compuesto nitrado (9a) en 800 ml de ácido acético acuoso al 5% se calentó a reflujo con agitación. Se retiró la camisa de calentamiento y se añadieron 150 g de hierro en polvo a tal velocidad que se mantuvo el reflujo. Una vez completada  
10 la adición, la mezcla se agitó y se sometió a reflujo durante una hora, y se filtró aún caliente. El filtrado se sometió a extracción con éter (3 x 300 ml). Los extractos reunidos se lavaron con carbonato de sodio al 10%, y después con agua. La disolución seca se concentró hasta sequedad  
15 bajo presión reducida dando 70,5 g (60%) de producto en forma de un aceite amarillo (9b).

c) Preparación de 4'-(isopropiltio)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxenilida.

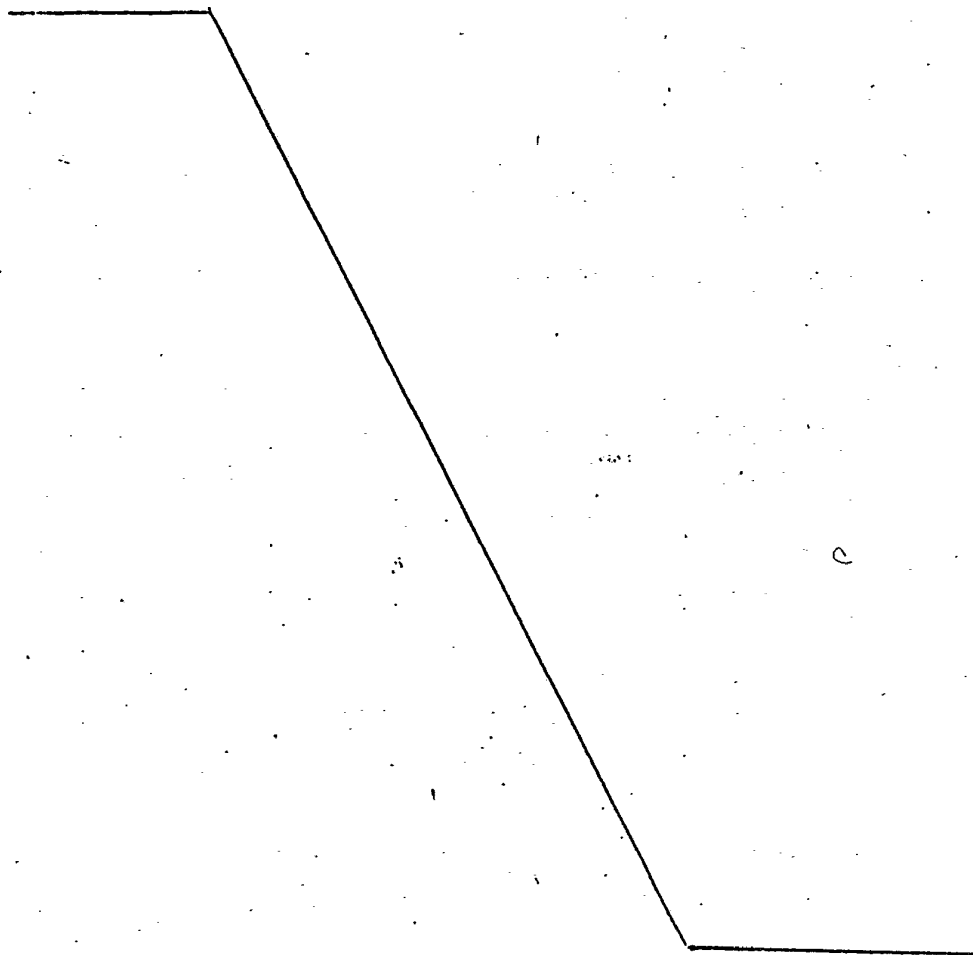
20 A una disolución agitada que contenía 23,5 g (0,1 mol) de la amina (9b) y 10,1 g (0,1 mol) de trietilamina en 150 ml de tetrahidrofurano se le añadieron gota a gota, durante 5 minutos, 11,9 g (0,1 mol) de cloruro de ácido 1-metilciclopropilcarboxílico. Esta adición era exotérmica hasta 55°C. La mezcla se sometió a reflujo durante  
25 1 hora, se vertió en agua de hielo y se filtró. La torta

del filtro se recristalizó a partir de hexano dando 25 g (79%) de producto en forma de un sólido cristalino incoloro, p. de f. 103-105°C.

5

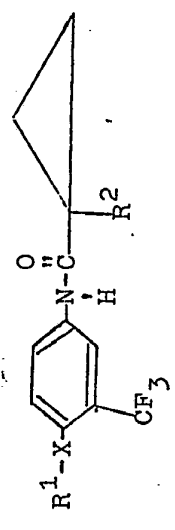
Ejemplos 10-41

Del modo descrito antes, e ilustrado en los Ejemplos anteriores, se prepararon las ciclopropanocarboxanilidas adicionales enumeradas en la Tabla I.



5-1-78

Tabla 1. Ciclopropanocarboxanilidas



Ejemplo	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Rendimiento (%)	P. de F., °C
10	O	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub>	96	106-108
11	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub>	98	83-85
12	O	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	98	83-85
13	O	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	89	58-60
14	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-	CH <sub>3</sub>	89	93-95
15	O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	95	91-93
16	O	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub>	72	68-70
17	S→O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	CH <sub>3</sub>	91	143-145
18	S↔O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	CH <sub>3</sub>	75	140-143
19	S	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	94	95-97
20	S→O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	67	aceite
21	S↔O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	91	aceite
22	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub>	86	68-69
23	S→O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub>	81	136-139
24	S↔O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub>	83	140-143

Ejemplo	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Rendimiento (%)	P. de F., °C
25	S	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	90	78-80
26	S→O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	69	aceite
27	S↔O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	100	aceite
28	S	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	CH <sub>3</sub>	88	60-62
29	S→O	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	CH <sub>3</sub>	69	aceite
30	S↔O	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	CH <sub>3</sub>	100	aceite
31	S	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	48	aceite
32	S	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	CH <sub>3</sub>	92	144-146
33	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )CH-	CH <sub>3</sub>	88	100-102
34	S	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	CH <sub>3</sub>	89	67-69
35	S	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	CH <sub>3</sub>	89	60-62
36	S	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	68	88-91
37	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	85	100-102
38	S→O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	98	aceite
39	S↔O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	96	aceite
40	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	40	aceite
41	O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	59	89-90
42	O	ClCH <sub>2</sub> CH-	CH <sub>3</sub>	97	83-86

Ejemplo 43

4'-(isopropiltio)-3'-nitro-1-metilciclopropano-carboxanilida.

a) Preparación de 4-(isopropiltio)-3-nitroanilina.

5 A una disolución agitada que contenía 34,5 g (0,20 moles) de 4-cloro-3-nitroanilina y 24 g (0,30 moles) de isopropilmercaptano en 200 ml de DMSO se le añadió gota a gota a temperatura ambiente una disolución de 8,0 g (0,20 moles) de hidróxido de sodio en 10 ml de agua. La  
10 adición era exotérmica hasta 60°C, y la mezcla se hizo de color rojo intenso. Al cabo de tres días, la mezcla de reacción se vertió en agua y se sometió a extracción con cloruro de metileno. Los extractos reunidos se lavaron con agua, se secaron con MgSO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se  
15 concentraron para dar 41,1 g (97%) de producto en forma de un jarabe pardo rojizo (43a).

b) Preparación de 4'-(isopropiltio)-3'-nitro-1-metilciclopropanocarboxanilida .

20 A una disolución que contenía 16,0 g (0,75 moles) de (43 a) y 7,6 g (0,75 moles) de trietilamina en 150 ml de tetrahidrofurano se le añadieron gota a gota con agitación 8,9 g (0,075 moles) de cloruro de ácido 1-metilciclopropanocarboxílico. Esta adición era exotérmica hasta 60°C. La mezcla se sometió a reflujo durante una hora, se vertió  
25 sobre agua de hielo y se sometió a extracción con éter. El

extracto etéreo se secó y se concentró dando 20,7 g de un aceite rojo-pardo oscuro. La purificación por cromatografía en sílice dió 10,5 g (48%) de producto en forma de un sólido amarillo claro, punto de fusión 92-94°C.

5

Ejemplos 44-46

Del modo descrito en el Ejemplo 43, se prepararon las ciclopropanocarboxanilidas adicionales enumeradas en la Table 2.

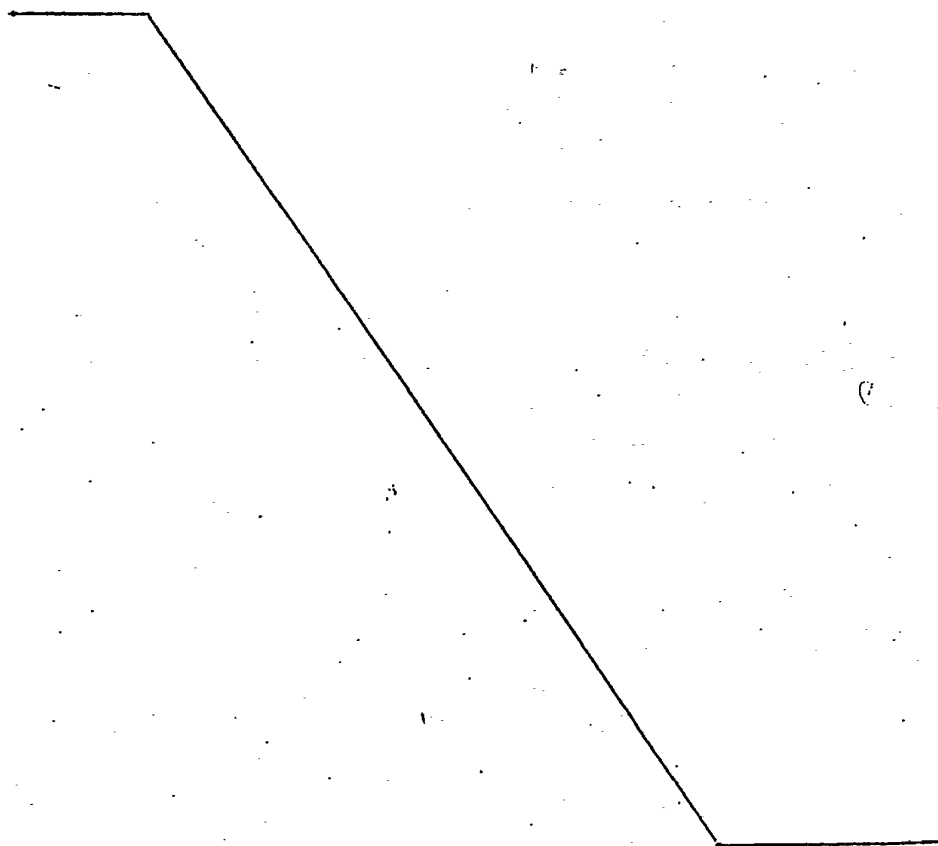
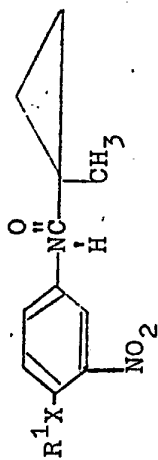


Tabla 2 Ciclopropanocarboxenilidas



Ejemplo	X	R <sup>1</sup>	Rendimiento (%)	Punto de fusión, °C
44	S→O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	73	143-145
45	S↔O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	90	103-105
46	O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	47	100-101

Ejemplo 47

4'-(ciclopropilmetoxi)-3'-cloro-1-metilciclo-  
propanocarboxanilida.

a) Preparación de 3-cloro-4-(ciclopropilmetoxi)  
nitrobenceno.

5

10

15

A una disolución que contenía 38,4 g de 3,4-dicloronitrobenceno en 150 ml de DMSO se le añadieron 17,3 g de ciclopropilmetanol. Esta disolución se agitó durante la adición gota a gota de 92 g de hidróxido de sodio disueltos en 10 ml de agua. Esta adición era exotérmica hasta 45°C. La mezcla se agitó y se calentó a 75-80°C durante 18 horas, después se vertió sobre agua de hielo y se filtró. La torta del filtro se recristalizó a partir de metanol produciendo 27 g (59%) de un sólido color canela claro, punto de fusión 42-44°C (47a).

b) Preparación de 3-cloro-4-(ciclopropilmetoxi)  
anilina.

20

25

A una mezcla calentada que contenía 26,7 g de (47a) en 300 ml de ácido acético acuoso al 5% se le añadieron 56 g de limaduras de hierro y 15 ml de metanol. La mezcla se sometió a reflujo y se agitó vigorosamente durante una hora. La mezcla se filtró aún caliente y el filtrado enfriado se sometió a extracción con éter. El extracto etéreo se lavó con bicarbonato de sodio acuoso, se secó y se concentró dando 22,8 g (99%) de producto, punto de

fusión 54-55°C (47b).

c) Preparación de 4'-(ciclopropilmetoxi)-3'-cloro-1-metilciclopropanocarboxanilida.

5 A una disolución de 4,9 g de (47b) y 2,5 g de trietilamino en 50 ml de tetrahidrofurano se le añadieron gota a gota 3,0 g de cloruro de ácido 1-metilciclopropanocarboxílico. La mezcla se sometió a reflujo 30 minutos, se vertió en agua de hielo, y se filtró, y el filtrado se  
10 recristalizó a partir de metanol/agua (4:1) dando 6,5 g (93%) de sólido cristalino blanco; p. de f. 111-113°C.

Ejemplos 48-54

15 Del modo descrito en el Ejemplo 47, se prepararon las ciclopropanocarboxanilidas adicionales indicadas en la Tabla 3.

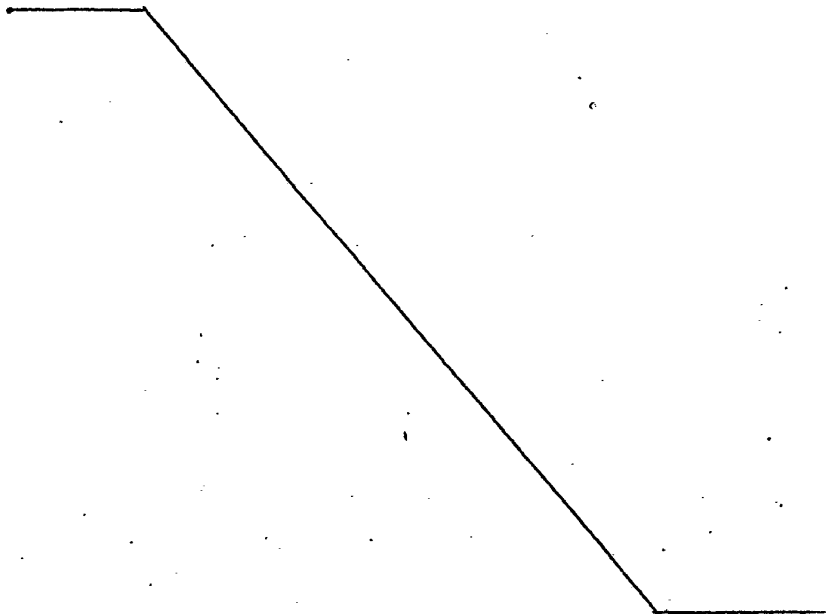
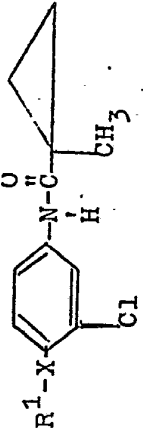


Tabla 3 Ciclopropanocarboxanilidas



Ejemplo	X	R <sup>1</sup>	Rendimiento (%)	Punto de fusión, °C
48	O		89	107-109
49	O		86	146-149
50	O		80	135-137
51	O		95	150-152
52	O	CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	75	74-75
53	O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	67	107-110
54	O	CH <sub>3</sub>	92	128-130
55	O		87	87-89

Ejemplo 56

4'-piperidinil-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxenilida

5 a) Preparación de 4-nitro-1-piperidinil-2-(trifluorometil)benceno.

A una disolución de 4-nitro-2(trifluorometil)clo-  
robenceno en 150 ml de DMSO se le añadieron gota a gota 17 g  
de piperidina. La mezcla se agitó a temperatura ambiente,  
protegida entretanto del aire y la humedad, durante varios  
10 días, después se vertió en agua de hielo y se sometió a  
extracción con cloruro de metileno. El extracto se lavó con  
agua fría, se secó y se concentró dando 27,4 g (100%) de  
aceite amarillo-pardo (56a).

15 b) Preparación de 4-piperidinil-3-(trifluorometil)  
bencenammina

A unos 500 ml de ácido acético al 5% calentados  
a 95°C se le añadieron 26 g de (56 a). Se añadieron 17 g  
de hierro en polvo en porciones a tal velocidad que se man-  
tuvo el reflujo sin fuente exterior de calor. Después de la  
20 adición, la mezcla se agitó y se calentó a reflujo 1,5 ho-  
ras, después se filtró aún caliente, y el filtrado enfria-  
do se sometió a extracción con éter. El extracto etéreo se  
lavó con bicarbonato de sodio acuoso al 10% y después con  
agua, se secó, y se concentró hasta 22 g (96%) de aceite  
25 amarillo-pardo (56 b).

c) Preparación de 4'-piperidinil-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida.

A 11 g de (56b) en 75 ml de tetrahidrofurano y 4,6 g de trietilamina se añadieron gota a gota 5,3 g de cloruro de ácido 1-metilciclopropanocarboxílico, alcanzando  
5 55°C la temperatura de reacción. La mezcla se agitó después y se calentó a 64°C durante 1,5 horas, se vertió sobre agua de hielo y se sometió a extracción con éter. El extracto etéreo se lavó con agua, se secó y se concentró dando 13 g  
10 (88%) de un jarabe amarillo, que se cristalizó a partir de hexano dando 12 g (82%) de sólido blanquecino; p. de f. 109-11°C.

Ejemplo 57

15 4'-(isopropilamino)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida

a) Preparación de N-isopropil-4-nitro-2-(trifluorometil)bencenammina.

A una disolución de 45 g de 3-(trifluorometil)-4-cloronitrobenceno en 150 ml de DM30 se le añadieron 13 g  
20 de isopropilamina. La mezcla se calentó a 80-90°C durante dos horas, se vertió sobre agua de hielo, se acidificó y se filtró. El filtrado se secó produciendo 49,6 g de producto; p. de f. 35-36°C (57 a).

25 b) Preparación de 4-(isopropilamino)-3-(trifluoro-

5-1-78

metil)benzenamina

Unos 565 ml de ácido acético al 5% se calentaron a 90°C y se añadieron 49,6 g de (57 a). Se añadieron en porciones 123 g de hierro en polvo. La mezcla resultante se sometió a reflujo una hora, y después se filtró estando aún caliente. El filtrado se enfrió y se sometió a extracción con éter. El extracto etéreo se lavó con bicarbonato de sodio acuoso al 10% y después con agua, se secó y se concentró dando 38,7 g (89%) de producto en forma de un aceite de color ámbar claro (57 b).

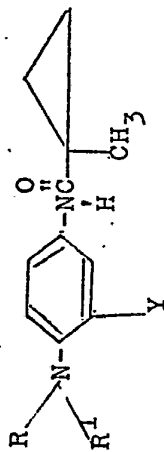
c) Preparación de 4'-(isopropilamino)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida

A una disolución de alrededor de 19 g de (57b) en 150 ml. de tetrahidrofurano y 8,8 g de trietilamina se le añadieron 118,5 g de cloruro de ácido 1-metilciclopropanocarboxílico, gote a gote durante 5 minutos a 25-64°C. La mezcla de reacción se agitó, se sometió a reflujo 30 minutos, se vertió sobre agua de hielo, y se sometió a extracción con éter. El extracto etéreo se secó y se concentró, y el residuo se cristalizó a partir de éter/éter de petróleo dando 22 g (84%) de sólido gris; p. de f. 100-102°C.

Ejemplos 58-73



Del modo descrito en los Ejemplos 56 y 57 se prepararon las ciclopropanocarboxanilidas adicionales indicadas en la Tabla 4.

Tabla 4 Ciclopropanocarboxanilidas



Ejemplo	R	R <sup>1</sup>	Y	Rendimiento %	Punto de fusión, °C
58	H	CH <sub>3</sub> HNCCH-    OCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	58	223-226
59	H	CH <sub>3</sub> OCCH-    OCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	90	86-88
60	H	H	CF <sub>3</sub>	9	136-141
61	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	85	89-91
62	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	CF <sub>3</sub>	84	98-100
63	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	CF <sub>3</sub>	93	105-108
64	H		CF <sub>3</sub>	68	126-128
65	H		CF <sub>3</sub>	79	120-122
66	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub>	68	74-76

Tabla 4 - Continuación

Ejemplo	R	R <sup>1</sup>	Y	Rendimiento	Punto de fusión, °C
67			CF <sub>3</sub>	77	102-104
68			CF <sub>3</sub>	98	oil
69	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	NO <sub>2</sub>	2	172-174
70	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	NO <sub>2</sub>	4	211-214
71	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NO <sub>2</sub>	31	77-79

Ejemplo 72

4'-(isopropoxi)-3'-(trifluorometil)-1-clorociclopropanocarboxanilida.

5 A una disolución de 10,95 g de (1b) en 100 ml de tetrahidrofurano y 5,05 g de trietilamina se le añadieron gota a gota a temperatura ambiente 6,95 g de cloruro de ácido 1-clorociclopropanocarboxílico. La mezcla de reacción se dejó reposar durante dos días, y después se concentró hasta sequedad. El sólido resultante se lavó con agua  
10 y se recristalizó a partir de metanol acuoso al 80% dando 10 g (62%) de sólido blanco; p. de f. 106-108°C.

Ejemplo 73

15 4'-isopropoxi-3'-(trifluorometil)-1-etoxiciclobutanocarboxanilida y 4'-isopropoxi-3'-(trifluorometil)-1-bromociclobutanocarboxanilida.

a) Preparación de cloruro de ácido 1-etoxiciclobutanocarboxílico y cloruro de ácido 1-bromociclobutanocarboxílico

20 Una disolución que contenía 82,8 g de 1-bromociclobutanocarboxilato de etilo y 28 g de hidróxido de potasio en 250 ml de etanol acuoso al 85% se sometió a reflujo 15 minutos. La mezcla de reacción se concentró hasta sequedad bajo presión reducida, se trató con ácido clorhídrico  
25 frío, y se sometió a extracción con éter. El extracto etéreo

se secó y se concentró dando 53 g de una mezcla viscosa de ácidos. El tratamiento de esta mezcla con un exceso de cloruro de tionilo en condiciones de reflujo, seguido de destilación, dió 18 g de un líquido incoloro, que hervía a  
5 70-75°C (16 mm). La cromatografía de gas-líquido indicó la presencia, en la relación aproximada de 4:1, de cloruro de ácido 1-bromociclobutanocarboxílico y cloruro de ácido 1-etoxiciclobutanocarboxílico.

b) Preparación de 4'-isopropoxi-3-(trifluorometil)-1-etoxiciclobutanocarboxanilida y 4'-isopropoxi-3'-(trifluorometil)-1-bromociclobutanocarboxanilida.  
10

A una disolución que contenía 10,9 g de (1b) y 5,1 g de trietilamina en 175 ml de tetrahidrofurano se le añadieron gota a gota, a 10-20°C, 12,1 g de (73a). Después  
15 de reposar durante la noche, la mezcla de reacción se concentró hasta sequedad, se lavó con agua y se sometió a extracción con éter. El extracto etéreo se concentró, y el producto se purificó por cromatografía en sílice. La primera fracción comprendía 3,0 g (16%) del éster de 1-etoxiciclobutano  
20 en forma de un sólido color canela. p. de f. 48-50°C. La segunda fracción comprendía 2,4 g (13%) del éster de 1-bromociclobutano en forma de un sólido blanco, p. de f. 82-84°C.

25 Ejemplo 74

4'-(isopropoxi)-3'-metil-1-metilciclopropanocarboxanilida.

a) Preparación de isopropil-ortotoluil-éter.

5 A una disolución de 54,1 g (0,5 moles) de ortocresol en 150 ml de DMSO se le añadieron en porciones y con agitación 12 g de hidróxido de sodio al 57%. Esta adición era exotérmica hasta 45°C. Al cabo de 2 horas a temperatura ambiente se añadieron gota a gota y con agitación 61,5 g (0,5 moles) de bromuro de isopropilo en 50 ml de 10 DMSO. Al cabo de otras 2 horas, la mezcla de reacción se vertió en 1000 ml de agua de hielo y se sometió a extracción con éter. La destilación del extracto seco dió 53,9 g de producto en forma de líquido incoloro; p. de eb. 94-96°C (30 mm) (74 a).

15 b) Preparación de 2-isopropoxi-5-nitrotolueno

A una disolución enfriada (6°C) que contenía 31,8 g (0,2 moles) del éter (74a) y 28,7 g de anhídrido acético en 200 ml de ácido acético glacial, se le añadió gota a gota una disolución de 13,9 g (0,22 moles) de ácido 20 nítrico de 90% en 100 ml de ácido acético glacial. La mezcla de reacción se dejó reposar 12 horas a temperatura ambiente, se vertió en agua y se sometió a extracción con cloruro de metileno. El extracto se lavó con carbonato de sodio al 5%, con agua, se secó, y se concentró, dando 21,8 g de producto 25 en forma de un aceite de color ámbar (74 b).

c) Preparación de 4'-(isopropoxi)-3'-metil-1-metilciclopropanocarboxanilida

5 En un agitador de Parr se introdujeron 21,8 g (0,11 moles) de (74 b) y 2 g de catalizador de paladio al 10% sobre carbón vegetal, en 150 ml de tetrahidrofurano. El cilindro de vidrio se puso a presión con hidrógeno (2,8 kg/cm<sup>2</sup>) y se agitó hasta que cesó la absorción de hidrógeno. El catalizador se separó por filtración. A la disolución resultante se le añadieron 11,2 g de trietilamina y 10 12,6 g de cloruro de ácido 1-metilciclopropanocarboxílico. Esta adición era exotérmica hasta 35°C. Al cabo de 1 hora, la mezcla de reacción se concentró hasta sequedad y se lavó con agua. La purificación por cromatografía sobre sílice dió 0,8 g de un sólido cristalino blanco; p. de f. 99-101°C.

15

Ejemplo 75

4'-(dimetilsulfamilo)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida.

20 a) Preparación de cloruro de 4-nitro-3-(trifluorometil)bencenosulfonilo

Una mezcla que contenía 57,5 g (0,28 moles) de 4-nitro-2-(trifluorometil)anilina en 200 ml de ácido clorhídrico concentrado se calentó a 90°C durante 15 minutos, y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla resultante se enfrió a 4°C y se diazotó con 25

21,4 g (0,31 moles) de nitrito de sodio en 50 ml de agua. Al cabo de 1 hora, la disolución de sal de diazonio se añadió gota a gota, durante 20 minutos y con agitación, a una disolución fría (5-10°C) que contenía 13 g de cloruro de cobre (II) y 64 g de dióxido de azufre en 250 ml de ácido acético glacial. Al cabo de 2 horas, la mezcla se filtró. La torta del filtro se lavó bien con agua y se secó, dando 68 g (84%) de producto en forma de un sólido de color canela claro; p. de f. 77-79°C. (75 a).

10 b) Preparación de N,N-dimetil-4-nitro-2-(trifluorometil)bencenosulfonamida

A una disolución agitada que contenía 14 g (0,05 moles) del cloruro de sulfonilo (75 a) en 100 ml de tetrahidrofurano, se le añadió, a través de un tubo de entrada de gas, un exceso de dimetilamina anhidra, lo que hizo que la temperatura interna se elevase a 60°C. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1/2 hora, se vertió en 500 ml de agua de hielo y se filtró. La torta del filtro se lavó con agua y se secó dando 14 g (94%) de producto en forma de un sólido de color canela claro; p. de f. 95-97°C (75 b).

20 c) Preparación de 4-(dimetilsulfemoil)-3-(trifluorometil)anilina

A una mezcla calentada que contenía 13,5 g (0,045 moles) de la amida (75 b) en 250 ml de ácido acético

al 5% se le añadieron en porciones y con agitación 12 g de hierro en polvo. La mezcla se sometió a reflujo durante 1/2 hora. La mezcla se filtró estando aún caliente y el filtrado enfriado se sometió a extracción con éter. El extracto etéreo se lavó con bicarbonato de sodio acuoso, se secó, se concentró y se recristalizó a partir de éter-hexano (1:2) dando 10,1 g (83%) de producto en forma de un sólido incoloro; p. de f. 140-142°C (75 c).

5  
10 d) Preparación de 4'-(dimetilsulfamilo)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida.

A una disolución de 6,7 g (0,025 moles) de la anilina (75 c) y 2,5 g de trietilamina en 50 ml de tetrahidrofurano se le añadieron gota a gota 3,0 g (0,025 moles) de cloruro de ácido 1-metilciclopropanocarboxílico. La mezcla se sometió a reflujo durante 1 hora, se vertió en agua de hielo, se filtró y se recristalizó a partir de metanol, dando 7,5 g (86%) de producto, en forma de un sólido cristalino blanco; p. de f. 153-156°C.

20 Ejemplo 76

4'-(isopropoxi)-3'-cloro-1-metoxiciclopropanocarboxanilida.

Una mezcla que constaba de 5,6 g de 3-cloro-4-isopropoxianilina, 3,9 g de 1-metoxiciclopropanocarboxilato de metilo y 1,8 g de metóxido de sodio en 50 ml de benceno,

se sometió a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se concentró hasta un volumen de 25 ml, se vertió sobre agua de hielo, se acidificó con ácido clorhídrico y se sometió a extracción con éter. El extracto se secó, se  
5 filtró y se concentró. La purificación por cromatografía sobre sílice dió 1,8 g de producto en forma de un sólido cristalino blanco; p. de f. 86-87°C.

Ejemplos 77-94

10 Del modo descrito para los ejemplos anteriores, se prepararon las ciclopropanocarboxanilidas adicionales indicadas en las Tablas 5 y 6.

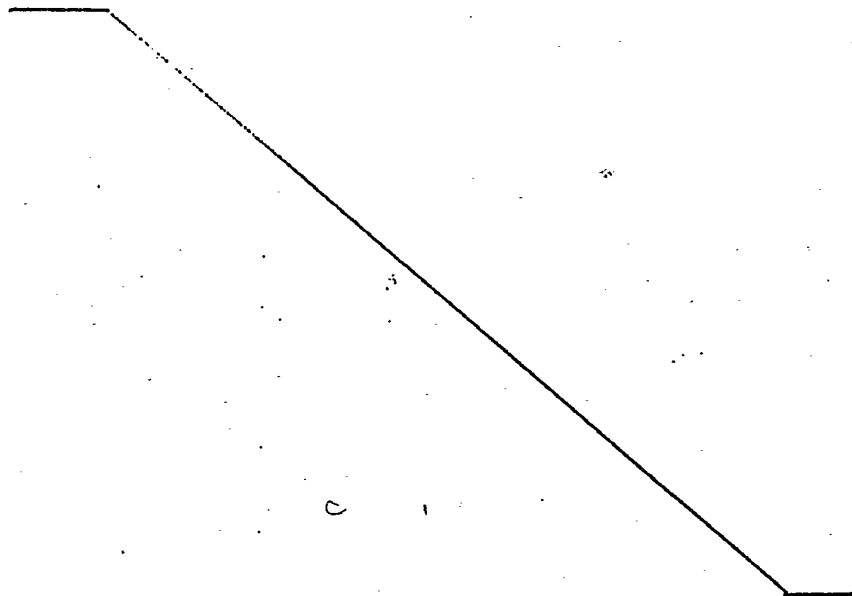
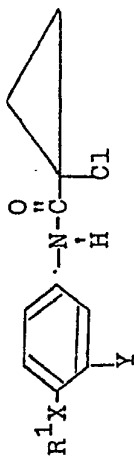
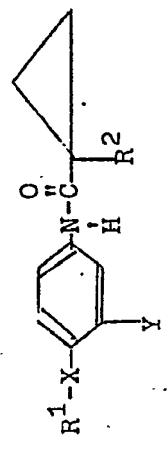


Tabla 5 Ciclopropanocarboxanilidas



Ejemplo	X	Y	R <sup>1</sup>	Rendimiento %	Punto de fusión, °C
77	O	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82	85-87
78	S	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	56-58
79	S	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	60	aceite
80	O	Cl		67	51-52
81	O	Cl		67	70-72
82	O	Cl	CH <sub>3</sub>	76	95-98
83	NCH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	80	145-148
84	NCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	65	55-57
85	O	CF <sub>3</sub>	Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	100	aceite

Tabla 6 Ciclopropanocarboxanilidas



Ejemplo	Y	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Rendimiento %	Punto de fusión, °C
86	CN	O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-	CH <sub>3</sub>	49	130-132
87	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	CH <sub>3</sub>	95	175-177
88	Br	NH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	CH <sub>3</sub>	26	89-90
89	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub>	56	130-134
90	CF <sub>3</sub>	S	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	Cl	60	62-64
91	CF <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	38	aceite
92	Br	O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	CH <sub>3</sub>	32	99-101
93	CN	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	16	129-131
94	SCH <sub>3</sub>	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1	114-116

Ejemplo 95- Demostración de la actividad herbicida

La actividad herbicida antes del brote de los compuestos según la invención se evaluó plantando semillas de berro de jardín, hierba de bromo, (Bromus tectorum), mostaza silvestre, hoja de terciopelo, soja, trigo y algodón en tubos de ensayo, que medían nominalmente 25 x 200 milímetros, que contenían tierra tratada con el compuesto de ensayo en las proporciones de 0,1 y 1 mg por tubo indicadas en la Tabla I, en las Proporciones I y II respectivamente. La tierra plantada se mantuvo en condiciones controladas de temperatura, humedad y luz durante 13 a 14 días. El grado de germinación y de desarrollo de cada tubo se evaluaron según una escala de 0 a 9, indicando la puntuación 0 ningún efecto, y 9 muerte de las plantículas o ninguna germinación.

La actividad después del brote de los compuestos según esta invención se evaluó rociando plantas de garrranchuelo de 7 días, plantas de cenizo de 10 días, plantas de hierba de bromo de 7 días, mostaza silvestre de 10 días, hoja de terciopelo de 10 días, plantas de soja de 14 días, trigo de 7 días y plantas de algodón de 14 días, hasta que el líquido escurrió, con una formulación líquida del compuesto de ensayo en las proporciones de 0,62 mililitros de una disolución al 0,05%, indicada por Proporción I en la Tabla I, y 0,56 mililitros de una disolución al

0,5%, indicada por la Proporción II en la Tabla I. Las plantas rociadas se mantuvieron en condiciones controladas durante 10 a 11 días y se evaluó después visualmente el efecto del compuesto de ensayo, valorándose los resultados según la escala de 0 a 9 descrita anteriormente.

Los resultados de los ensayos de antes y después del brote se resumen en la Tabla I.

La actividad herbicida de los compuestos según la presente invención se determinó también con respecto a varias especies comunes de malezas, pulverizando una formulación del compuesto de ensayo sobre la tierra en la que las semillas de malezas se habían plantado (ensayo antes del brote) o sobre el follaje de las plantas (ensayo después del brote). En cada serie de ensayos, las plantas se desarrollaron en bandejas estrechas y se pulverizaron o rociaron con el producto químico apropiado. La disolución del compuesto de ensayo se pulverizó sobre la bandeja, de uno a otro extremo, variando la concentración del compuesto de ensayo en la formulación logarítmicamente desde un valor superior en uno de los extremos de la franja hasta un valor inferior en el otro extremo de la franja. El efecto del compuesto de ensayo se evaluó visualmente y se indicó como la proporción nominal de aplicación, en kilogramos de compuesto de ensayo por hectárea de la franja de tierra, a la que tenía lugar un 90% de inhibición del cre-

cimiento de las malezas, denominándose ésto dosis de inhibición del 90% del desarrollo (GID 90). Los resultados de los ensayos antes del brote y después del brote, así como las especies de malezas implicadas, se indican en las

5

Tablas II y III.

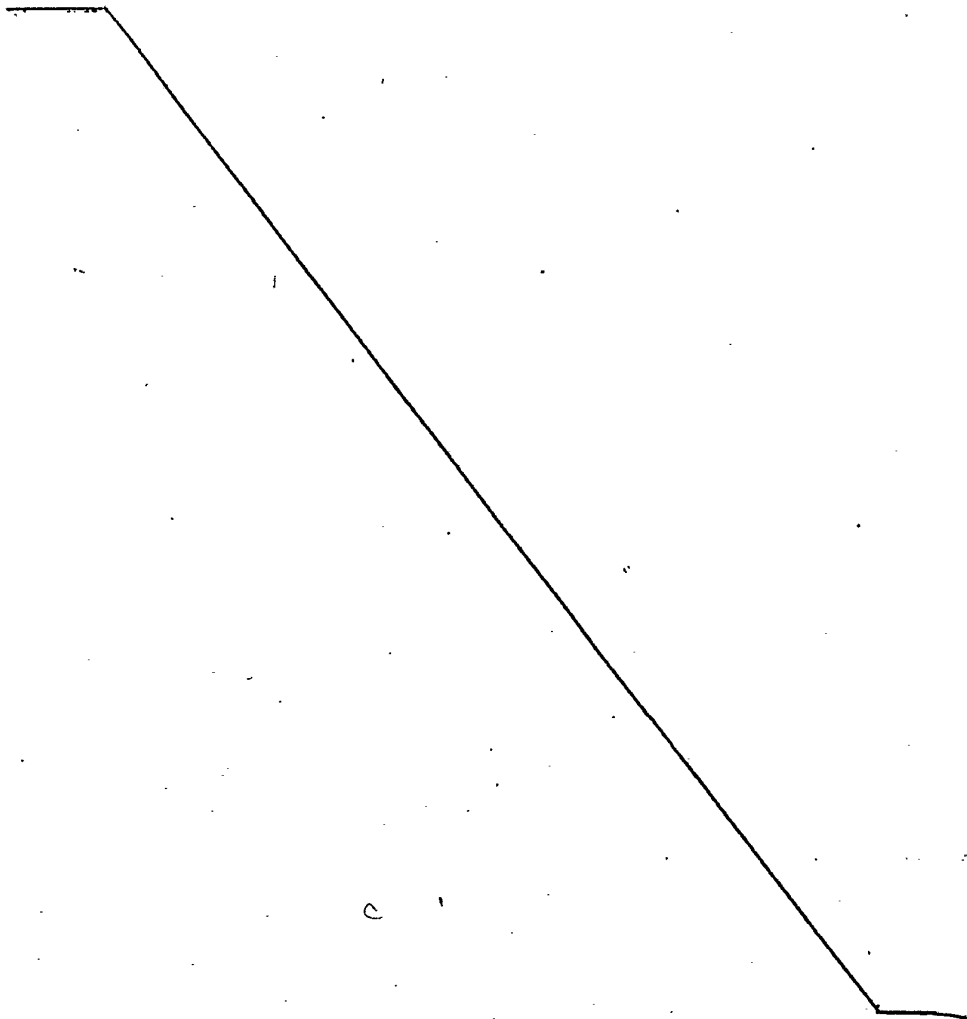


TABLA I RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD

HERBICIDA

	ANTES DEL BROTE							DESPUES DEL BROTE							
	Barro	Hierba de Bromo	Mostaza silvestre	Hoja de tarclapelo	Soja	Trigo	Algodón	Garranchuelo	Genizo	Hierba de Bromo	Mostaza silvestre	Hoja aterciopelada	Soja	Trigo	Algodón
Ejemplo	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I
10	9	9	9	9	6	9	7	9	8	9	4	9	5	9	3
11	7	7	8	9	4	8	7	9	9	7	8	6	9	5	2
1	8	8	9	9	0	1	8	9	7	9	8	9	7	6	9
12	6	9	9	4	4	8	0	2	0	7	0	2	2	7	3
2	0	8	0	0	0	0	8	9	7	8	3	3	3	9	4
3	7	8	6	8	0	0	7	7	4	8	7	7	6	9	7
13	8	9	4	8	0	0	3	7	2	9	6	6	8	8	8

TABLA I RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD  
HERBICIDA

	ANTES DEL BROTE										DESPUES DEL BROTE																			
	Borro		Hierba de Bromo		Mostaza silvestre		Hoja de terciopelo		Soya		Trigo		Algodón		Garranchelo		Genzo		Hierba de Bromo		Mostaza silvestre		Hoja aterciopelada		Soya		Trigo		Algodón	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Ejemplo																														
15	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	6	3	8	4	6	7	9	9	9	9	9	9	9	5	4	8	8
14	0	8	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	7	8	8	9	0	8	8	9	9	9	9	9	6	6	1	9	9	9
16	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	5	6	0	2	2	7	8	8	7	8	7	8	6	6	0	8	8	8
4	3	9	0	2	8	9	0	5	7	7	5	5	4	6	8	9	1	5	7	9	7	8	7	8	6	6	0	7	7	7
5	9	9	1	5	9	9	7	7	7	7	7	7	0	2	7	8	0	2	0	4	3	5	3	5	4	4	6	7	7	7
6	9	9	3	6	9	9	7	7	6	7	7	7	0	1	6	8	0	1	6	9	7	8	7	8	7	7	5	7	7	7
9	9	9	0	3	9	9	0	8	0	0	0	0	5	7	9	9	2	7	8	9	7	8	7	8	3	3	9	8	8	8

TABLA I RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD  
HERBICIDA

Ejemplo	ANTES DEL BROTE										DESPUES DEL BROTE									
	Berro	Hierva de Bromo	Mostaza silvestre	Hoja de tenclopelo	Soja	Trigo	Algodón	Garran-chuelo	Genizo	Hierva de Bromo	Mostaza silvestre	Hoja ater-clopelada	Soja	Trigo	Algodón					
	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II					
17	9 9	6 6	9 9	9 9	7	7 6	1 4	5 9	1 5	5 9	9 9	6 6	6 6	7	7					
18	9 9	6 6	9 9	9 9	7	6 0	4 6	9 9	4 9	5 9	9 9	6 6	6 6	7	7					
19	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	6 8	9 9	4 5	9 9	8 8	8 8	4 4	8	8					
20	9 9	5 7	9 9	5 9	7 7	4 4	2 7	9 9	3 5	7 9	8 8	8 8	7 7	8	8					
21	8 9	0 7	9 9	7 9	6 4	6 6	7 7	9 9	0 5	8 9	8 8	5 5	5 5	9	9					
29	7 9	0 4	9 9	0 9	1 1	0 0	0 0	0 5	0 4	7 9	3 8	8 8	4 4	9	9					
30	6 9	0 3	9 9	0 7	1 1	0 0	0 0	0 1	2 3	8 9	8 9	9 9	8 8	8	8					

TABLA I RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD  
HERBICIDA

	ANTES DEL BROTE										DESPUES DEL BROTE									
	Berro	Herba de Bromo	Mostaza silvestre	Hoja de tarclipelo	Soja	Trigo	Algodon	Garranchuelo	Genizo	Herba de Bromo	Mostaza silvestre	Hoja aterclipelada	Soja	Trigo	Algodon					
Ejemplo	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II					
26	9 9	0 8	9 9	7 9	5 5	0 0	0 2	1 7	0 3	8 8	8 9	9 9	4 9	9 9						
27	8 8	0 4	9 9	3 9	2 2	0 0	0 6	3 9	4 7	9 9	9 9	9 9	8 8	9 9						
31	0 9	0 0	2 9	0 0	0 0	0 0	8 9	9 9	5 8	9 9	9 9	9 9	8 8	9 9						
22	9 9	5 7	8 9	8 9	8 8	0 0	9 9	9 9	8 9	9 9	9 9	9 9	7 3	8 8						
23	9 9	7 7	9 9	9 9	8 8	7 7	2 8	9 9	9 9	9 9	9 9	9 9	5 2	9 9						
24	9 9	8 8	9 9	9 9	8 8	0 0	2 8	9 9	8 9	9 9	9 9	9 9	5 1	8 8						
28	0 1	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	6 6	3 9	2 2	8 9	8 8	8 8	2 2	9 9						

TABLA I RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD

HERBICIDA

	ANTES DEL BROTE						DESPUES DEL BROTE								
	Berro	Hierba de bromo	Mostaza silvestre	Hoja de terciopelo	Soja	Trigo	Algodón	Garranchuelo	Genizo	Hierba de bromo	Mostaza silvestre	Hoja de terciopelo	Soja	Trigo	Algodón
Ejemplo	I II	I II	I II	I II	II	II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	II	II	II
34	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	7 8	4 9	0 0	8 9	3 7				
35	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	5 5	7 7	0 9	7 7	5 8	8 8	2 2	2 2	9 9
33	5 8	0 0	0 8	0 0	0 0	0 0	7 8	4 9	0 5	8 8	8 9				
32	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 7	5 5	6 7	3 9				
25	0 1	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	6 7	3 8	1 1	9 9	8 8	8 8	0 0	0 0	9 9
37	0 0	0 0	- -	0 0	5 0	0 0	7 9	9 9	5 5	- -	6 9	4 4	0 0	0 0	5 5
38	0 8	0 2	- -	0 6	0 0	0 0	2 8	8 9	3 7	- -	9 9	3 3	0 0	0 0	3 3

TABLA I RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD  
HERRICIDA

	ANTES DEL BROTE						DESPUES DEL BROTE											
	Berro	Hierba de bromo	Mostaza silvestre	Hoja de tenclopele	soja	Trigo	Algodon	Garranchuelo	Centizo	Hierba de bromo	Mostaza silvestre	Hoja de tenclopele	soja	Trigo	Algodon			
Ejemplo	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II		
39	2	9	-	0	0	3	1	6	8	9	4	7	-	-	3	4	0	0
40	2	2	-	0	0	0	0	7	4	7	0	3	-	-	0	7	5	0
41	7	7	-	0	0	0	3	3	0	8	0	3	-	-	3	6	4	0
56	0	0	-	0	0	0	0	0	6	9	0	0	-	-	7	9	4	0
67	3	6	-	0	0	0	2	4	4	9	2	7	-	-	4	9	2	0
68	0	1	-	0	0	0	0	8	1	9	0	7	-	-	5	8	4	0
86	9	9	-	0	0	3	0	0	0	4	0	0	-	-	0	0	2	0

TABLA I RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD  
HERBICIDA

	ANTES DEL BROTE						DESPUES DEL BROTE								
	Barro	Hierba de Bromo	Mostaza silvestre	Hoja de terciopelo	Soja	Trigo	Algodón	Garranchuelo	Cenizo	Hierba de Bromo	Mostaza silvestre	Hoja de terciopelo	Soja	Trigo	Algodón
Ejemplo	I II	I II	I II	I II	II	II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	II	II	II
57	8 8	2 6	9 9	2 8	-	2	5	9 9	2 5	8 9	9 9	-	2	8	
58	7 8	2 4	8 8	3 7	6	0	0	0 0	0 0	0 3	0 0	0 0	0 0	0 0	
60	3 7	1 2	7 8	3 8	2	0	0	0 5	0 0	0 2	0 5	2	0	2	
59	0 8	2 6	3 9	1 8	0	6	0	0 0	0 0	0 2	0 0	0 0	0 7	0 0	
64	2 8	0 0	9 9	0 7	0	9	0	3 8	1 1	7 9	6 9	9 9	0 0	9 9	
61	8 9	3 8	9 9	5 9	8	4	0	9 9	5 7	9 9	8 9	9 9	0 0	4 4	
65	2 8	0 3	0 9	2 6	9	3	0	8 9	5 7	9 9	9 9	8 8	4 4	7 7	

TABLA I. RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD  
HERBICIDA

	ANTES DEL BROTE										DESPUES DEL BROTE									
	Berro	Herba de bromo	Mostaza silvestre	Hoja de tercolopelo	Soja	Trigo	Algodon	Garranchue	Genizo	Herba de bromo	Mostaza silvestre	Hoja de tercolopelo	Soja	Trigo	Algodon					
Ejemplo	I	I	I	I	II	II	I	I	I	I	I	I	I	I	I					
	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II					
62	2	0	9	3	0	0	9	9	8	9	9	9	9	9	9					
63	8	0	9	6	0	0	9	9	8	9	9	9	9	9	8					
66	2	0	0	2	0	0	8	9	2	9	9	8	9	9	8					
43	3	0	3	3	0	0	7	8	3	8	9	3	6	8	2					
44	3	3	4	0	0	5	0	0	0	4	0	0	0	0	6					
45	9	2	9	6	1	0	0	9	5	9	9	2	7	0	8					

TABLA I RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD  
HERBICIDA

	ANTES DEL BROTE						DESPUES DEL BROTE								
	Herbero	Herba de Bromo	Hostaza silvestre	Hoja de terciopelo	Soja	Trigo	Algodon	Garrañ-chuelo	Genizo	Herba de Bromo	Hostaza silvestre	Hoja de terciopelo	Soja	Trigo	Algodon
Ejemplo	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II
46	8 9	5 8	9 9	8 9	7	2	0	5 8	6 9	5 8	6 9	8 9	2	4	0
69	8 8	4 5	8 8	5 6	0	5	0	8 8	8 8	3 3	9 9	9 9	5	0	3
70	0 9	0 0	0 0	0 0	0	0	0	8 9	6 9	5 8	7 9	2 9	1	0	6
71	5 5	0 0	- -	0 0	0	3	0	2 3	2 5	0 0	- -	4 4	2	0	0
49	0 0	- -	- -	- -	0	-	3	7 8	8 8	- -	- -	- -	5	-	8
48	6 6	- -	- -	- -	0	-	0	7 9	8 9	- -	- -	- -	6	-	9
52	9 9	- -	- -	- -	7	-	7	0 7	4 5	- -	- -	- -	6	-	8

TABLA I RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD  
HERBICIDA

	ANTES DEL BROTE										DESPUES DEL BROTE									
	Berro	Herba de Bromo	Mostaza silvestre	Hoja de terciopelo	Soja	Trigo	Algodon	Garran- chuelo	Genizo	Herba de Bromo	Mostaza silvestre	Hoja de terciopelo	Soja	Trigo	Algodon					
Ejemplo	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	I II					
50	0 0	- -	- -	- -	0 0	- -	0 0	6 8	8 9	- -	- -	- -	7	- -	8					
51	0 0	- -	- -	- -	0 0	- -	7 7	6 9	- -	- -	- -	5	- -	7	- -					
47	7 8	0 0	6 8	0 0	0 0	0 0	7 7	4 8	7 7	8 9	6 9	4 9	4 9	7 7	7 7					
54	8 8	4 8	- -	7 9	7 4	9 9	2 3	1 7	0 4	- -	5 8	7 0	7 0	6 6	6 6					
55	8 9	0 4	- -	3 8	0 1	0 0	3 9	9 9	7 8	- -	9 9	7 0	7 0	7 7	7 7					
72	2 4	0 0	- -	0 0	3 0	0 0	0 3	6 7	0 0	- -	5 5	2 0	0 0	0 0	0 0					
77	0 0	0 0	- -	0 0	0 0	0 0	0 5	4 6	0 7	- -	1 5	0 0	0 0	0 0	0 0					

TABLA I RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD  
HERBICIDA

	ANTES DEL BROTE						DESPUES DEL BROTE								
	Berro	Herba de bromo	Mostaza silvestre	Hoja de tercolope	Soja	Trigo	Algodon	Garranchuelo	Canizo	Herba de bromo	Mostaza silvestre	Hoja de tercolope	Soja	Trigo	Algodon
Ejemplo	I II	I II	I II	I II	II	II	I II	I II	I II	I II	I II	I II	II	II	II
78	2 9	0 0	- -	0 0	0 0	0 0	3 8	8 9	2 5	- -	5 7	1 1	0 0	2 2	
79	0 2	0 0	- -	0 0	0 0	9 9	3 8	6 8	0 7	- -	4 9	2 2	0 0	0 0	
84	3 6	0 0	- -	0 0	0 0	0 -	0 6	0 7	0 4	- -	0 7	1 1	0 0	0 0	
80	1 5	0 0	- -	0 0	0 0	0 0	1 4	3 9	0 4	- -	6 8	2 2	0 0	7 7	
81	6 7	0 0	- -	0 0	0 0	0 0	5 7	4 9	5 7	- -	3 8	2 2	0 0	0 0	
82	7 9	0 0	- -	0 7	0 0	0 0	2 7	2 8	0 7	- -	3 9	4 4	0 0	2 2	
53	- -	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	5 6	0 2	2 7	8 8	7 8	6 6	- -	8 8	

TABLA II

Resultados de la evaluación de aplicación foliar de herbicida antes del brote

GID90

Ejemplo	Almorijo amarillo	Panicum	Gerran-chuelo	Genizo	Mostaza	Hoja de terciopelo	Hierba de bromo	Hierba de granero
10	0,36	1,12	0,71	0,45	0,45	> 2,24	-	-
11	< 0,22	0,94	0,58	< 0,22	< 0,22	0,27	-	-
1	< 0,22	0,58	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22	-	-
2	2,24	> 2,24	> 2,24	< 0,22	< 0,22	> 2,24	-	-
3	< 0,22	1,12	0,34	0,34	< 0,22	0,48	-	-
13	1,12	1,84	1,68	1,50	0,58	2,24	> 2,24	2,24
15	2,24	1,50	> 2,24	2,24	0,25	0,54	> 2,24	> 2,24
14	0,94	1,50	1,12	1,03	0,25	0,34	2,24	1,80
16	> 2,24	> 2,24	> 2,24	1,50	< 0,25	1,12	> 2,24	> 2,24

Tabla II continuación

Ejemplo	Almorijo amarillo	Panicum	Garren- chuelo	Cenizo	Mostaza	Hoja de ter- ciopelo	Hierba de bromo	Hierba de Grenero
34	1,12	>2,24	0,58	0,27	< 0,25	2,24	> 2,24	1,50
35	>2,24	>2,24	1,12	< 0,25	0,25	> 2,24	> 2,24	1,68
33	1,52	1,12	1,52	0,29	< 0,25	0,34	> 2,24	> 2,24
25	1,52	>2,24	1,50	0,25	0,25	1,12	> 2,24	1,52
30	>2,24	>2,24	1,68	0,25	< 0,25	0,78	> 2,24	> 2,24
26	0,78	0,78	1,50	0,45	0,25	< 0,25	> 2,24	0,78
27	0,94	1,52	0,78	0,72	< 0,25	< 0,25	1,50	0,29

3

Tabla II continuación:

Ejemplo	Almorijo amerillo	Panicum	Garran- chuelo	Cenizo	Mostaza	Hoja de ter- ciopelo	Hierba de bromo	Hierba de granero
48	>2,24	1,52	>2,24	<0,22	<0,22	>2,24	-	-
50	>2,24	>2,24	>2,24	<0,22	<0,22	>2,24	-	-
51	>2,24	>2,24	>2,24	>0,22	1,12	>2,24	-	-
52	>2,24	>2,24	>2,24	>2,24	2,24	1,12	-	-
47	1,52		0,94	0,78	0,29	1,12	>2,24	0,58
57	<0,25		<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	2,02	<0,25

Tabla II Continuación:

Ejemplo	Almorijo amarillo	Panicum	Gerran- chuelo	Genizo	Mostaza	Hoja de ter- ciopelo	Hierba de bromo	Hierba de grenero
4	1,84	1,50	2,24	> 2,24	1,12	1,12	> 2,24	> 2,24
6	> 2,24	> 2,24	> 2,24	1,25	1,84	1,84	> 2,24	> 2,24
9	< 0,25	0,58	0,29	< 0,25	< 0,25	0,34	1,25	0,25
18	0,78	1,03	0,72	< 0,25		1,03	> 2,24	0,94
19	< 0,25	0,78	2,24	< 0,25	< 0,25	< 0,25	2,24	0,25
20	0,85	0,85	2,24	0,65	0,85	0,54	> 2,24	0,78
21	0,85	0,45	1,50	< 0,25	1,52	< 0,25	2,24	0,58

TABLA III

Resultados de la aplicación a tierra antes del brote

GID<sub>90</sub>

Ejemplo	Tipo de tierra	Almorijo amarillo	Penicum	Cerren- chuelo	Cenizo	Mostaza silvestre	Hoja de ter- ciopelo	Hierba de bromo	Hierba de granero
4	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12	> 0,22 > 1,12	1,50 0,65	> 2,24 > 0,78	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12
6	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12	1,68 1,03	> 2,24 > 0,78	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12
9	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12	< 1,12 0,49	> 2,24 > 1,12	< 1,12 < 0,25	< 1,12 < 0,40	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12	> 2,24 1,12
7	> 2,24 0,94	> 2,24 0,94	< 1,12 0,36	> 2,24 > 1,12	< 1,12 0,25	< 1,12 0,27	1,52 0,72	> 2,24 0,34	2,02 0,58
8	> 2,24 1,03	> 2,24 1,03	1,50 1,12	> 2,24 > 1,12	< 1,12 0,25	< 1,12 < 0,25	2,01 0,58	> 2,24 0,65	> 2,24 1,03
20	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12	1,25 1,12	> 2,24 > 1,12	< 1,12 0,78	< 1,12 0,34	1,52 0,85	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12
21	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12	< 1,12 0,58	> 2,24 > 1,12	< 1,12 0,29	< 1,12 0,78	1,84 0,85	> 2,24 > 1,12	> 2,24 > 1,12

En muchos casos, los compuestos según la invención tienen una acción selectiva contra malezas en cultivos de plantas cultivadas (de cosecha). Por ejemplo, puede lograrse la represión de malezas herbáceas y de hoja ancha en cultivos de grano (cereales), tales como trigo, por aplicación después del brote de compuestos según la invención tales como:

4'-(sec-butoxi)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida,

4'-(isobutoxi)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida,

4'-(isobutilsulfonil)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida, ó

4'-(etiltio)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida.

La represión de malezas en cultivos de soja es un ejemplo de la actividad herbicida selectiva de la 4'-(isopropilamino)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida ó la 4'-(isopropiltio)-3'-(trifluorometil)-1-metilciclopropanocarboxanilida.

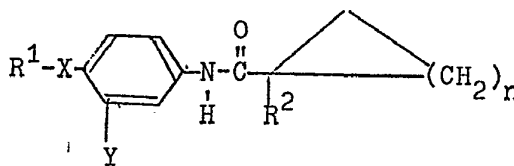
Las especies anteriores y/u otras especies de la invención han mostrado igualmente actividad selectiva después del brote, y en algunos casos antes del brote, para cacahuetes, sorgo, algodón, arroz, maíz, alfalfa o similares.

REIVINDICACIONES

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento de preparación de nuevos derivados de cicloalcanocarboxanilida de fórmula

10



15

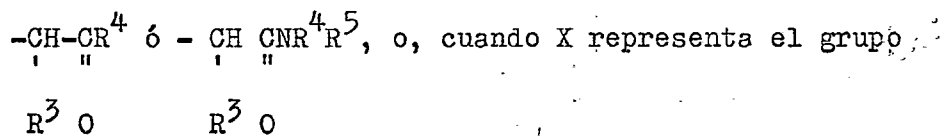
donde X representa un resto O, S, SO, SO<sub>2</sub> ó -NR<sup>3</sup>; Y representa un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo ciano, nitro, C(R<sup>3</sup>)=NOR<sup>3</sup> ó C(O)R<sup>3</sup>, o el grupo -Zp-alcoholo, en el que la porción de alcoholo contiene de 1 a 6 átomos de carbono y puede estar sustituido por uno o más átomos de flúor, cloro ó bromo, y Z representa un grupo O, S, SO ó SO<sub>2</sub>; R<sup>1</sup> un grupo alcoholo de desde 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a 6 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a 10 átomos de carbono, cada uno de ellos sustituido opcionalmente por uno o más

20

25

átomos de flúor, cloro o bromo, o representa un grupo alquinilo de desde 3 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxialcoholo en el que cada grupo alcoholo contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalcoholo que  
 5 tiene de 3 a 7 átomos de carbono en el anillo, un grupo alcoholo de desde 7 a 9 átomos de carbono opcionalmente sustituido en el anillo por uno o dos átomos de flúor, cloro o bromo, o por un grupo alcoholo de desde 1 a 4 átomos de carbono, un grupo de fórmula

10



15

NR<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> puede representar el grupo  $-\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{R}^6$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^6$ , o, cuando X representa el grupo SO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> puede representar también el grupo  $-\text{NR}^4\text{R}^5$ ,  $-\text{NR}^4-\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{R}^6$  ó  $-\text{NR}^4\text{SO}_2\text{R}^6$ ; R<sup>2</sup> representa

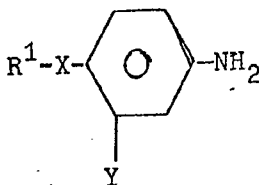
20

un grupo alcoholo de 1 a 6 átomos de carbono, un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo alcoxi o alcoholo en el que la porción de alcoholo contiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que cuando Y representa un grupo NO<sub>2</sub> y X representa un radical O-, R<sup>1</sup> no representa un grupo metilo; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representa cada uno independientemente un átomo de hidrógeno  
 25 o un grupo alcoholo o cicloalcoholo de hasta 6 átomos

de carbono, y R<sup>5</sup> puede representar también un grupo alcoxí de hasta 6 átomos de carbono; cuando X representa el grupo NR<sup>3</sup>, entonces R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> conjuntamente pueden formar parte de un anillo heterocíclico, tal como

5  
-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH<sub>2</sub>-,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ | & & | \\ -\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH} \end{matrix}$  ó -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-;  
cuando R<sup>1</sup> representa el grupo NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, entonces R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> conjuntamente pueden formar parte de un anillo heterocíclico como se ha mostrado antes para R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> tomados conjuntamente; R<sup>6</sup> representa un grupo alcohilo de desde 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo o aralcoholo de desde 6 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos por uno o más átomos de flúor, cloro o bromo; m es 2 ó 3; n es 1 ó 2; y p es 0 ó 1, procedimiento que  
10  
15  
comprende hacer reaccionar una anilina disustituída en 3,4 de fórmula

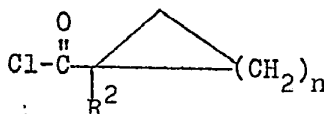
20



con un cloruro de ácido cicloalcanocarboxílico de fórmula

25

20118



5        donde X, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y n tienen los significados definidos anteriormente, en presencia de una base.

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que R<sup>2</sup> representa un átomo de cloro o bromo o un grupo metilo o metoxi, y n es 1.

10        3<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, en el que R<sup>2</sup> representa un grupo metilo.

4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que Y representa un átomo de cloro o un grupo metilo, trifluorometilo o nitro, y n es 1.

15        5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 4<sup>a</sup>, en el que Y representa un grupo trifluorometilo.

20        6<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que R<sup>1</sup> representa un grupo alcohilo de 1-4 átomos de carbono o un grupo cicloalcohilo, y n es 1.

25        7<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup>, en el que R<sup>1</sup> representa un grupo metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, ciclopropilmetilo o un grupo alcoholado en el anillo.

20118

8<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 7<sup>a</sup>, en el que R<sup>1</sup> representa un grupo isopropilo o terc-butilo.

5 9<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> o R<sup>5</sup> representan individualmente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo o metilciclopropilo, y R<sup>5</sup> puede representar un grupo metoxi o etoxi y n es 1.

10 10<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que cuando X representa el grupo NR<sup>3</sup>, R<sup>3</sup> representa un grupo isopropilo, n-propilo o terc-butilo, y n es 1.

15 11<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que X representa el resto O; R<sup>2</sup> representa un grupo metilo; Y representa un grupo trifluorometilo, y R<sup>1</sup> representa un grupo alcoholilo de 1-4 átomos de carbono, un grupo ciclopropilmetilo o 1-metilciclopropilo, y n es 1.

20 12<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que X representa un resto S, SO ó SO<sub>2</sub>; Y representa un grupo trifluorometilo; R<sup>2</sup> representa un grupo metilo y R<sup>1</sup> representa un grupo alcoholilo de hasta 4 átomos de carbono, y n es 1.

25 13<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que Y representa un grupo nitro, R<sup>1</sup> representa

un grupo alcoholico de 2-4 átomos de carbono, y X representa un resto O, S, SO ó SO<sub>2</sub>.

14<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 13<sup>a</sup>, en el que R<sup>1</sup> representa un grupo isopropilo.

5

15<sup>a</sup>.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup>, en el que la reacción se lleva a cabo utilizando éter, tetrahidrofurano, benceno, tolueno o hexano como disolvente, en presencia de un equivalente molar de una base.

10

16<sup>a</sup>.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 15<sup>a</sup>, en el que la base es una amina terciaria, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de calcio.

15

17<sup>a</sup>.- Un procedimiento de preparación de nuevos derivados de cicloalcanocarboxenilida.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ochenta y una hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 23. NOV. 1978

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.

20118/GM.