

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

- 5 ENE. 1979
ES

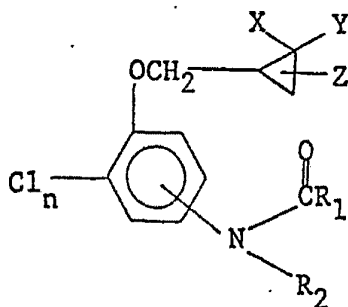
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

| | | | |
|----|-----------------------|----|----|
| 11 | NUMERO | 10 | A1 |
| 21 | | 22 | |
| | 767099 | | |
| | FECHA DE PRESENTACION | | |
| | 21 JUN. 1978 | | |

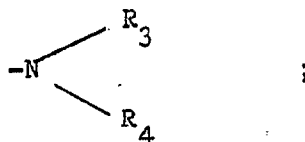
PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|----|---|---------|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| | 31 | NUMERO | | | |
| | | 807.940 | 21 de junio de 1.977 | | EE.UU. de A. |
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 52 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | CO 7C; A01N | | |
| 54 | TITULO DE LA INVENCION | | | | |
| | PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLOPROPILMETOXIANILIDAS SUSTITUIDAS | | | | |
| 71 | SOLICITANTE (S) | | | | |
| | STAUFFER CHEMICAL COMPANY | | | | |
| | DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | | | |
| | Westport, Connecticut, 06880, EE.UU. de A. | | | | |
| 72 | INVENTOR (ES) | | | | |
| | Raymond Anthony Felix | | | | |
| 73 | TITULAR (ES) | | | | |
| | | | | | |
| 74 | REPRESENTANTE | | | | |
| | GOMEZ-ACEBO. | | | | |

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos compuestos herbicidas de fórmula:



5 en la que R₁ es alquilo, alqueno inferior, cloroalquilo inferior, cicloalquilo inferior, alcoxi inferior, tialquilo inferior o



10 R₂ es hidrógeno, alcóxialquilo inferior o alcanóilo inferior; R₃ y R₄ son independientemente hidrógeno, alquilo inferior o alcoxi inferior; X e Y son independientemente cloro, fluor o bromo; Z es hidrógeno, metilo, dimetilo, o un sustituyente metilo y un sustituyente cloro; y n es 0 ó 1, a condición de que si n es 1, R₁ es alquilo y R₂ es hidrógeno, entonces R₁ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15 Por el término "alquilo" se quiere dar a entender aquellos grupos que contienen de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, incluyendo los grupos de cadena recta y cadena ramificada. Ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, 1-metilbutilo y 1,1-dimetilbutilo.

20

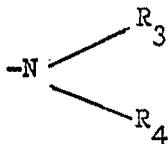
Por los términos "alquilo inferior", "cloroalquilo inferior", "alcoxi inferior", "tialquilo inferior", "alcoxi-

alquilo inferior" y "alcanoilo inferior" se quiere dar a entender aquellos grupos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de tales grupos son metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, metoxi, isopropoxi, alfa-cloroetilo, tioetilo, etoximetilo, propionilo y similares.

Por el término "alquenilo inferior" se quiere dar a entender aquellos grupos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, propenilo e isopropenilo.

Por el término "cicloalquilo inferior" se quiere dar a entender aquellos grupos que tienen de 3 a 5 átomos de carbono. Un miembro preferido de este grupo es el ciclopropilo.

Según una modalidad del procedimiento de esta invención, los compuestos obtenidos son ureas; es decir R_1 es



Según otra modalidad del procedimiento de la invención, se obtienen compuestos en donde R_1 es alquilo, alquenilo inferior, cloroalquilo inferior o cicloalquilo inferior; siendo entonces los compuestos monoamidas; si R_1 es alcoxi inferior, los compuestos obtenidos son carbamatos; si R_1 es tioalquilo inferior, los compuestos obtenidos son tiocarbamatos. En el caso de que R_1 se defina como anteriormente, el grupo nitrógeno se denomina "mitad amida". Si R_1 es una mitad amida y R_2 es alcanoilo inferior, los compuestos obtenidos son imidas. R_2 es preferiblemente hidrógeno.

Según una modalidad del procedimiento de la invención, la mitad amida o urea y la mitad ciclopropilmetoxi halo-sustituída, se encuentran sustituidas en el anillo fenilo

en la posición meta con respecto entre sí. Según otra modalidad, las dos mitades se encuentran sustituidas en el anillo fenilo en la posición para con respecto entre sí. En una tercera modalidad, las dos mitades están sustituidas en el anillo fenilo en la posición para con respecto entre sí y un grupo monocloro está sustituido en el anillo fenilo en la posición orto con respecto al sustituyente ciclopropilmetoxi. Esta modalidad incluye muchos de los compuestos más activos de esta invención.

Según otra modalidad de la invención, X e Y son ambos cloro. Todavía y según otra modalidad de la invención, X es cloro e Y es bromo o fluor. Por otra parte, y según otra modalidad de la invención, X e Y son ambos cloro y Z es 1-metilo. En otra modalidad, Z es 3-cloro ó 3-metilo.

Los compuestos obtenidos por la invención han resultado ser, en general, herbicidas activos; es decir, se ha encontrado que resultan herbicidamente eficaces contra diversos hierbajos. Los hierbajos, en el sentido más amplio, son plantas que crecen en puntos en los cuales no se desea su presencia. Los compuestos de esta invención tienen diversas actividades herbicidas; es decir, el efecto de los compuestos sobre los hierbajos difiere según la estructura, con respecto a la actividad de pre-brote y post-brote y respuesta de hierbas contra plantas de hojas anchas, así como diversas respuestas entre las especies. En general, los compuestos de esta invención muestran a lo sumo una actividad general solamente moderada como herbicidas de pre-brote, pero son principalmente activos como herbicidas de post-brote, en proporciones de aplicación de hasta 8,8 kg/hectárea o mayores, aproximadamente. En general, y como herbicidas de pre-brote y post-brote, los compuestos son activos principalmente contra hierbajos de hojas anchas; algu-

nos de los compuestos de esta invención son activos contra hierbajos de hojas anchas e hierbajos de hierba como herbicidas de post-brote.

5 Los nuevos compuestos se pueden utilizar como herbicidas generales y como herbicidas selectivos. Cuando se utilizan a elevadas proporciones, los compuestos se pueden utilizar como destructores totales de hierbajos en aquellos sitios en donde se necesita una destrucción total o casi completa de la vegetación, por ejemplo, vías de ferrocarril, 10 arcenes y fajas centrales de carreteras, terrenos baldios, etc. Cuando se utilizan en bajas proporciones, los compuestos se pueden utilizar satisfactoriamente como herbicidas selectivos; varios de estos compuestos han demostrado un control selectivo de hierbajos de hoja ancha en cosechas de grano pequeño tales como trigo y cebada, incluso cuando se aplican en proporciones 15 bajas.

A partir de los datos suministrados en las Tablas II y III, podrá observarse que los compuestos en donde R_1 es alcoxi inferior o tioalquilo inferior parecen ser menos 20 activos, como norma general, que los correspondientes compuestos alquílicos.

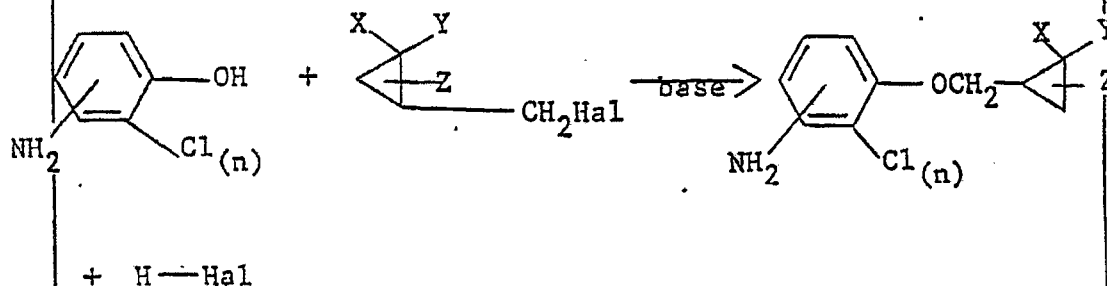
El término "herbicida" tal y como se utiliza en esta memoria, significa un compuesto que controla o modifica el crecimiento de las plantas. Por el término "cantidad herbicidamente eficaz" se quiere dar a entender una cantidad del 25 compuesto que causa un efecto modificante sobre el crecimiento de las plantas. Por el término "plantas" se quiere dar a entender semillas germinantes, germinaciones en brote y vegetación establecida, incluyendo las raíces y aquellas porciones situadas por encima de la tierra. Dichos efectos modificantes inclu- 30

yen todas las desviaciones del desarrollo, por ejemplo, destrucción, retardo, defoliación, desecación, regulación, encañamiento, retoñado, estimulación, marchitado de hojas, achicamiento y similares.

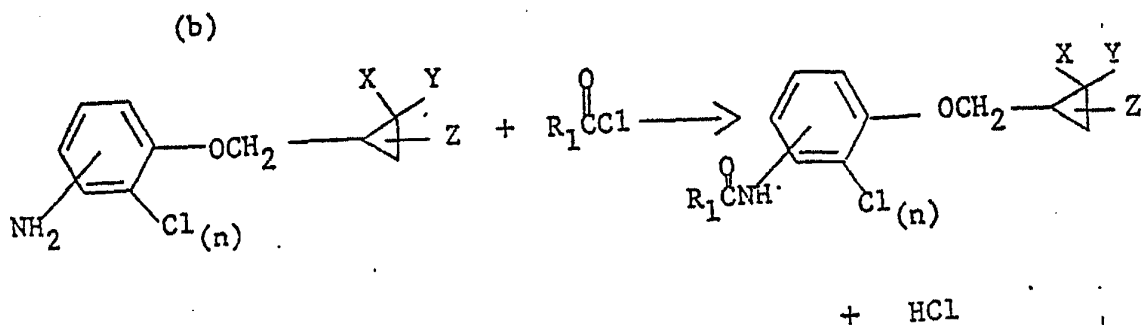
5 Por consiguiente, la invención proporciona según otro aspecto composiciones herbicidas a base de los compuestos obtenidos por el procedimiento de la invención, en mezcla con un diluyente o vehículo inerte. Según otro aspecto, la invención se relaciona con un método para controlar la vegetación
10 indeseable, que comprende aplicar al foco de la misma una cantidad herbicidamente eficaz de un compuesto como el obtenido por la presente invención. En una modalidad preferida de este aspecto, el compuesto se aplica después del brote de la vegetación indeseada en el foco de brote.

15 El procedimiento de la invención para preparar dichos compuestos comprende:

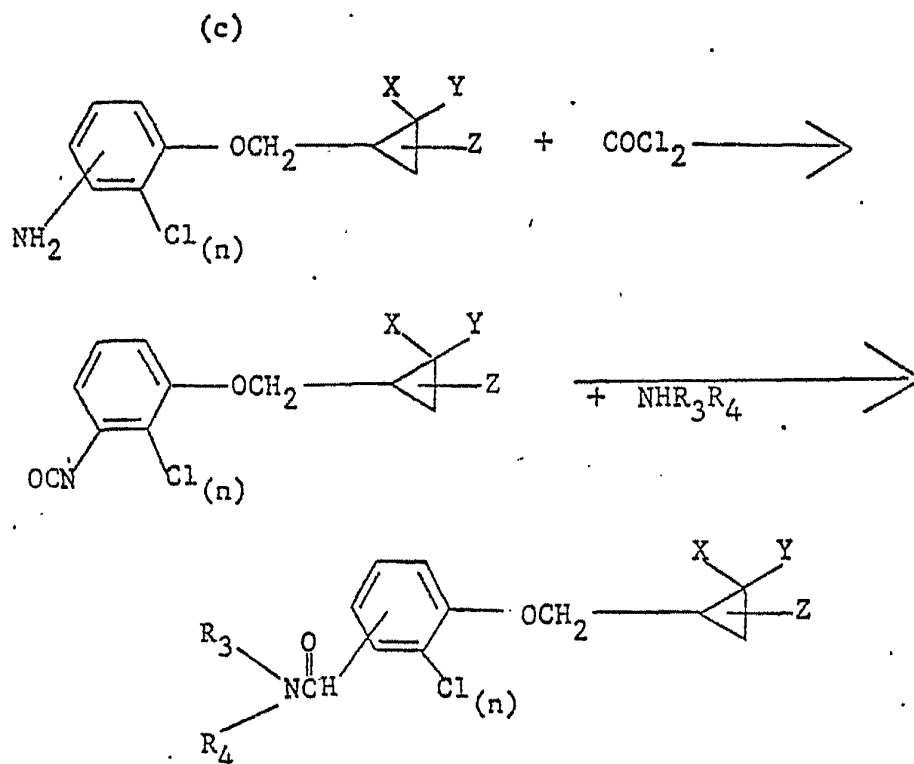
(a) reaccionar una hidroxianilina con un haluro de ciclopropilmetilo sustituido:



20 El producto de la etapa (a) se convierte entonces a la amida o urea según una o dos etapas. La amida se puede producir en una sola etapa por simple acilación:



5 Para formar las ureas, el producto de reacción (a) se hace reaccionar primero preferiblemente con fosgeno en lugar de un haluro de acilo, para formar un isocianato, el cual se reacciona entonces con una amina o alcohol adecuado para formar la urea:



10

Las imidas (R_2 es alcanilo inferior) se pueden preparar a partir de las amidas por acilación adicional con un cloruro de acilo.

Los compuestos en donde R_2 es alcoxilquilo infe-

rrior se pueden preparar haciendo reaccionar las amidas con hidruro sódico, seguido por reacción con un haloalquiléter, tal como clorometiletiléter.

5 La reacción (a) se puede acelerar mediante el empleo de un catalizador de transferencia de fases, tal como una sal de onio cuaternaria.

A continuación se ofrecen ejemplos de la preparación de los compuestos de esta invención.

EJEMPLO 1

10 Preparación de ácido N-3-(2',2'-dicloro-1'-metilciclopropilmetoxi)fenilciclopropanocarboxílico (Compuesto 15)

15 En un matríz se colocan 181 g (2 moles) de cloruro de metalilo, 358 g (3 moles) de cloroformo y 3 g (0,01 moles) de cloruro de tetrabutilfosfonio. A continuación se añaden 9 moles de solución de hidróxido sódico al 50%, gota a gota, en un periodo de 2 horas, con agitación vigorosa. Terminada la adición, la mezcla de reacción se agita durante 4 horas a 30°C y a continuación se vierte en 2 litros de agua y se extracta con cloruro de metileno. La destilación a 25 mm, proporciona 269 g (77% de rendimiento) de 1,1-dicloro-2-clorometil-2-metilciclopropano, p.e. 65-70°C.

20

25 En un matríz se colocan 51 g (0,3 moles) del compuesto preparado en la etapa anterior y se mezcla con 40 g (0,37 moles) de 3-aminofenol, 60 g (0,75 moles) de solución de hidróxido sódico al 50%, 30 ml de agua y 2 g de cloruro de tetrabutilfosfonio. La mezcla de reacción se calienta entonces a reflujo con agitación durante 3 horas y se vierte luego en 1 litro de agua y se extracta con cloruro de metileno. El extracto se seca y el cloruro de metileno se separa a presión reducida, para dar 69 g (93%) de 3-(2,2-dicloro-1-metilciclopro-

30

pil)metoxianilina, como un aceite de color ambar oscuro.

En un tercer matr az, se colocan 2,5 g (0,01 moles) del compuesto preparado en la etapa anterior, junto con 1,05 g (0,01 moles) de cloruro de ácido ciclopropanocarbox lico, 1,01 g (0,01 moles) de trietilamina y 25 ml de éter. El matraz se mantiene a 5 C durante la introducción de los reactivos. La mezcla de reacción se agita entonces durante 2 horas, se vierte en agua y se extracta con éter. El extracto et reo se lava sucesivamente con ácido clorhídrico 1 M e hidróxido sódico 1 M, se seca y se separa. Se obtienen 2,5 g (porcentaje del teórico) del compuesto deseado, n_D^{30} . La estructura se confirma por análisis espectroscópico.

EJEMPLO 2

Preparación de 3-(2',2'-dicloro-1'-metilciclopropilmetoxi)-2-metilpropionanilida (Compuesto 11)

Se combinan 2,5 g (0,01 moles) de 3-(2',2'-dicloro-1'-metil-ciclopropilmetoxi)anilina, 1,07 g (0,01 moles) de cloruro de isobutirilo, 1,5 ml (0,01 moles) de trietilamina y 25 ml de éter. Durante el mezclado, la temperatura se mantiene a 0 C. La mezcla se agita durante 2 horas a temperatura ambiente; se añade agua y la mezcla se extracta con éter. La capa orgánica se seca y el éter se separa bajo presión reducida. Se obtienen 2,8g del compuesto deseado, n_D^{30} 1,5141.

EJEMPLO 3

Preparación de N,N-dimetil-N'-/3-(2'',2''-dicloro-1''-metil-ciclopropilmetoxi)fenil/urea (Compuesto 6)

En 150 ml de benceno se disuelven 25 g (0,1 moles) de 3-(2',2'-dicloro-1'-metilciclopropilmetoxi)anilina. La solución se satura con ácido clorhídrico gaseoso y se añaden

100 ml de una solución al 12,5 % de fosgeno en benceno. La solución se refluje durante 3 horas y luego se enfria. El disolvente se separa bajo presión reducida. Al producto de ésta reacción, 3-(2',2'-dicloro-1'-metilciclopropilmetoxi)fenilisocianato, se añaden 200 ml de cloruro de metileno y se burbujea dimetilamina gaseosa por el mismo durante media hora. La solución se agita durante media hora a temperatura ambiente, tras lo cual se separa el disolvente bajo presión reducida. El residuo se enlecha en una solución al 25 % de éter en hexano. Se obtienen 22 g del producto deseado, un sólido blanco, p.f. 99-101°C.

EJEMPLO 4

Preparación de N- $\sqrt{3}$ -(2',2'-dicloro-1'-metilciclopropilmetoxi)-fenil/O-isopropilcarbamato (Compuesto 9)

En 20 ml de cloruro de metileno se disuelven 4,1 g (0,015 moles) de 3-(2',2'-dicloro-1'-metilciclopropilmetoxi)fenilisocianato. A continuación se añaden 2 g de isopropanol y la solución se agita durante 4 horas. Los disolventes se separan bajo presión reducida para dar 5 g del producto deseado en forma de un aceite, n_D^{30} 1,5072.

EJEMPLO 5

Preparación de O-etil-N-3-(2',2'-dicloro-1'-metil-ciclopropilmetoxi)fenilcarbamato (Compuesto 21)

Se forma una solución disolviendo 6,5 g (0,03 moles) de 3-(2',2'-dicloro-1'-metilciclopropilmetoxi)anilina, 3,2 g (0,03 moles) de cloroformato de etilo y 3,1 g (0,031 moles) de trietilamina en 50 ml de benceno. La solución se refluje durante 3 horas y se enfria. Se añade cloruro de metileno y la capa orgánica se lava con agua, se seca y se evapora. Se obtienen 8,7 g del producto deseado, n_D^{30} 1,5113.

EJEMPLO 6

Preparación de 3-(2"-cloro-2"-fluor-1"-metilciclopropilmetoxi)-2',2'-dimetilvaleránilida (Compuesto 24)

5 Se combinan 5 g (0,0226 moles) de N-3-hidroxifenil-2,2-dimetilvaleramida, 3,15 g (0,02 moles) de 1-cloro-1-fluor-2-clorometil-2-metilciclopropano, 2 g (0,025 moles) de una solución cáustica al 50 %, 2 ml de agua y 300 mg de cloruro de tetrabutilfosfonio. La mezcla se refluxe durante 2 horas, se añade luego agua y la mezcla se extrae con cloruro de metileno.
 10 La capa orgánica se seca y evapora para dar 4,2 g del producto deseado, n_D^{30} 1,4679.

La siguiente Tabla 1 ofrece compuestos representativos obtenidos por el procedimiento de ésta invención:

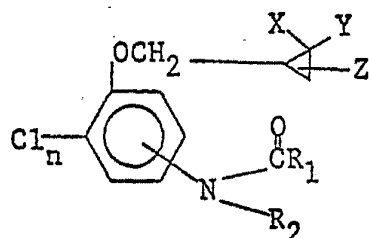


TABLA I

| Compuesto No. | R_1 | R_2 | X | Y | Z | Posición relativa* | n | $P.f. \text{ ó } \frac{n_D^{30}}$ |
|---------------|--|-------|-----|-----|-------------|--------------------|-----|-----------------------------------|
| 1 | C_2H_5 | H | Cl | Cl | H | meta | 0 | 115-118°C. |
| 2 | C_2H_5 | H | Cl | Cl | 1- CH_3 | meta | 0 | 1,5230 |
| 3 | $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C-C H \\ \\ CH_3 \end{array}$ | H | Cl | Cl | 1- CH_3 | meta | 0 | 75-78°C. |
| 4 | C_2H_5 | H | Cl | Cl | 3,3- CH_3 | meta | 0 | 1,5130 |
| 5 | - $CHClCH_3$ | H | Cl | Cl | 1- CH_3 | meta | 0 | 1,5173 |
| 6 | - $N(CH_3)_2$ | H | Cl | Cl | 1- CH_3 | meta | 0 | 100-104°C. |
| 7 | - $NHCH_3$ | H | Cl | Cl | 1- CH_3 | meta | 0 | (cristal) |
| 8 | $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ OCH_3 \end{array}$ | H | Cl | Cl | 1- CH_3 | meta | 0 | 105-108°C. |

Tabla 1 (continuación)

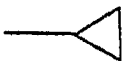


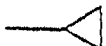
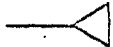
| Compuesto No. | R ₁ | R ₂ | X | Y | Z | Posición relativa* | n | P.f. ó n _D ³⁰ |
|------------------|--|----------------|----|----|-------------------|-----------------------|---|--|
| 9 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | 1.5072 |
| 10 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | (cristal) |
| 11 | i-C ₃ H ₇ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | 1,5141 |
| 12 | -C(CH ₃)=CH ₂ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | 1,5199 |
| 13 | -CH=CHCH ₃ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | 1,5158 |
| 14 | CH ₃ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | 1,5251 |
| 15 |  | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | (cristal) |
| 16 | sec.-C ₄ H ₉ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | 1,5038 |
| 17 | n-C ₃ H ₇ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | 1,5509 |
| 18 | C ₂ H ₅ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 0 | 1,5612 |
| 19 | NH(n-C ₄ H ₉) | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | (cristal grueso) |
| 20 | NH(n-C ₄ H ₉) | H | Cl | F | 1-CH ₃ | meta | 0 | (sólido bruto) |
| 21 | OC ₂ H ₅ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | 1,5113 |
| 22 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | H | Br | Br | 1-CH ₃ | meta | 0 | 1,5120 |
| 23 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | H | Cl | Br | 1-CH ₃ | meta | 0 | 1,4938 |
| 24 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | H | Cl | F | 1-CH ₃ | meta | 0 | 1,4679 |

Tabla 1 (continuación)

| Compuesto No | R ₁ | R ₂ | X | Y | Z | Posición relativa* | n | P.f. ó n _D ³⁰ |
|-----------------|--|--|----|----|-------------------------|-----------------------|---|--|
| 25 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | H | Cl | Cl | H | meta | 0 | 1.5079 |
| 26 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | H | Cl | Cl | 3-Cl, 3-CH ₃ | meta | 0 | 1.5017 |
| 27 | -CH=CHCH ₃ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 1 | (cristal grueso) |
| 28 | -C(CH ₃)=CH ₂ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 1 | (semi-sólido) |
| 29 |  | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 1 | 118-121°C |
| 30 | C ₂ H ₅ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 1 | 1.5253 |
| 31 | i-C ₃ H ₇ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 1 | 1.5102 |
| 32 | SC ₂ H ₅ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 1 | 85-87°C |
| 33 | n-C ₃ H ₇ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 1 | 1.5202 |
| 34 | sec.-C ₄ H ₉ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 1 | 109-112°C |
| 35 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 1 | 128-130°C |
| 36 | SC ₂ H ₅ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | meta | 0 | (sólido viscoso) |
| 37 |  CH ₂ OC ₂ H ₅ | H | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 1 | 1.5202 |
| 38 |  | H | Cl | Cl | H | meta | 0 | 1.5370 |
| 39 | C ₂ H ₅ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | Cl | Cl | 1-CH ₃ | para | 1 | 1.5152 |
| 40 |  | H | Cl | Cl | 3,3-CH ₃ | para | 1 | (sólido bruto) |

* de las mitades ciclopropilmetoxi y anilida ó urea sobre el anillo fenilo.

Ensayos de evaluación herbicida

Los compuestos representativos de la tabla 1 anterior se ensayan como herbicidas del siguiente modo:

Ensayo de evaluación herbicida de pre-brote

5 Empleando una balanza analítica, se pesan 20 mg del compuesto a ensayar sobre una pieza de papel de cristal pesa-
sado. El papel y el compuesto se colocan en una botella de
30 ml de boca ancha y se añaden 3 ml de acetona conteniendo 1 %
del emulsionante monolaurato de polioxietilensorbitan, para
10 disolver el compuesto. Si el material no es soluble en acetona,
se usa en su lugar otro disolvente, tal como agua, alcohol o
dimetilformamida (DMF). Cuando se usa DMF, solamente se emplea
0,5 ml o menos para disolver el compuesto y se usa otro disolvente
para completar el volumen a 3 ml. La solución de
15 3 ml se pulveriza uniformemente sobre la tierra contenida en un
semillero de poliestireno (177,8 mm de longitud, 127 mm de ancho
y 69,85 mm de profundidad) un día después de plantar semillas
de hierbajos en el semillero de tierra. Se emplea un atomizador
DeVilbiss No. 152 para aplicar la pulverización usando aire comprimido
20 a una presión de 0,35 kg/cm². La proporción de aplicación es de 8,8
kg/hectárea y el volumen de pulverización es de 1.330 litros/hectárea.

El día antes del tratamiento, el semillero se
llena hasta una profundidad de 5 cm con tierra de arena arcillosa.
25 Se plantan semillas de 7 especies diferentes de hierbajos en
filas individuales, usando una especie por fila a través del ancho
del semillero. Las semillas se cubren con tierra de modo que las
mismas se planten a una profundidad de 12,7 mm. Las semillas
empleadas son hierba silvestre (Digitaria sanguinalis),
30 alopécuro amarillo (Setaria glauca),

5 hierba racimosa de raiz roja (Amaranthus retroflexus), mostaza india (Brassica juncea), romaza rizada (Rumex crispus), hierba de agua (Echinochloa crusgalli) y avena roja (Avena sativa). Se plantan abundantes semillas para proporcionar de 20 a 50 germinaciones por fila aproximadamente después del brote, en función del tamaño de las plantas.

10 Después del tratamiento, los semilleros se colocan en el invernadero a una temperatura de 21 a 30°C y se riegan con agua. Dos semanas después del tratamiento, se determina el grado de daños o control por comparación con plantas testigo sin tratar de la misma edad. La evaluación de los daños de 0 a 100 % se anota para cada especie de planta como un porcentaje de control, representando 0 % la ausencia de daños y 100 % la destrucción completa.

15 Los resultados de éstos ensayos se ofrecen en la siguiente tabla II

TABLA II

Control en pre-brote (Proporción : 8,8 kg/Ha)

| Compuesto No. | Hierbas [*] | Hierbajos de hoja ancha ^{**} |
|---------------|----------------------|---------------------------------------|
| 20 1 | 0 | 13 |
| 2 | 0 | 17 |
| 3 | 5 | 94 |
| 4 | 0 | 48 |
| 5 | 0 | 0 |
| 25 6 | 34 | 95 |
| 7 | 23 | 90 |
| 8 | 43 | 98,5 |
| 9 | 0 | 0 |
| 10 10 | 0 | 43 |
| 30 11 | 0 | 0 |

Tabla II (continuación)

| | <u>Compuesto No.</u> | <u>Hierbas *</u> | <u>Hierbajos de hoja ancha ***</u> |
|----|----------------------|------------------|--|
| | 12 | 0 | 3 |
| | 13 | 0 | 0 |
| 5 | 14 | 0 | 10 |
| | 15 | 0 | 0 |
| | 16 | 0 | 0 |
| | 17 | 0 | 0 |
| | 18 | 0 | 0 |
| 10 | 19 | 0 | 0 |
| | 20 | 0 | 90 |
| | 21 | 0 | 22 |
| | 22 | 0 | 10 |
| | 23 | 0 | 17 |
| 15 | 24 | 0 | 72 |
| | 25 | 30 | 85 |
| | 26 | 0 | 0 |
| | 27 | 0 | 20 |
| | 28 | 0 | 66 |
| 20 | 29 | 15 | 97 |
| | 30 | 0 | 49 |
| | 31 | 5 | 90 |
| | 32 | 0 | 0 |
| | 33 | 0 | 45 |
| 25 | 34 | 0 | 23 |
| | 35 | 0 | 0 |
| | 36 | 0 | 0 |
| | 37 | 0 | 20 |
| | 38 | 0 | 0 |
| 30 | 39 | 0 | 100 |
| | 40 | 0 | 0 |

* Control medio para 4 hierbas

*** Control medio para 3 hierbajos de hoja ancha.

Ensayo de evaluación herbicida de post-brote.

En la forma descrita anteriormente para la evaluación de pre-brote, se plantan en los semilleros semillas de seis especies de plantas, incluyendo hierba silvestre, hierba de agua, avena roja, romaza rizada y judías pintas (Phaseolus vulgaris). Los semilleros se colocan en el invernadero a 21-30°C y se riegan diariamente con un rociador. Transcurridos de 10 a 14 días aproximadamente desde la plantación, cuando las hojas primarias de las plantas de judías están casi totalmente expandidas y las primeras hojas trifoliadas están empezando a salir, se pulverizan las plantas. La pulverización se prepara pesando 20 mg del compuesto del ensayo, disolviéndolo en 5 ml de acetona conteniendo 1 % de monolaurato de polioxietilensorbitan y añadiendo luego 5 ml de agua. La solución se pulveriza sobre el follaje empleando un atomizador DeVilbiss No. 152 a una presión de aire de 0,35 kg/cm². La concentración de la pulverización es de 0,2 % y la proporción es de 8,8 kg/hectárea. El volumen de pulverización es de 4.427 litros por hectárea.

Los resultados de estos ensayos se ofrecen en la tabla III.

TABLA III

Control en post-brote (Proporción: 8,8 kg/Ha)

| Compuesto No. | Hierbas * | Hierbajos de hoja ancha ** |
|------------------|-----------|-------------------------------|
| 1 | 83 | 100 |
| 2 | 56 | 100 |
| 3 | 50 | 100 |
| 4 | 63 | 100 |
| 5 | 30 | 67 |

Tabla III (continuación)

| | <u>Compuesto No.</u> | <u>Hierbas *</u> | <u>Hierbajos de hoja ancha **</u> |
|----|--------------------------|------------------|---------------------------------------|
| | 6 | 80 | 100 |
| 5 | 7 | 33 | 67 |
| | 8 | 63 | 100 |
| | 9 | 0 | 67 |
| | 10 | 0 | 67 |
| | 11 | 33 | 100 |
| 10 | 12 | 27 | 100 |
| | 13 | 33 | 100 |
| | 14 | 0 | 93 |
| | 15 | 33 | 100 |
| | 16 | 50 | 73 |
| 15 | 17 | 27 | 70 |
| | 18 | 27 | 100 |
| | 19 | 72 | 100 |
| | 20 | 72 | 100 |
| | 21 | 23 | 38 |
| 20 | 22 | 79 | 97 |
| | 23 | 70 | 96 |
| | 24 | 85 | 100 |
| | 25 | 92 | 100 |
| | 26 | 45 | 86 |
| 25 | 27 | 63 | 99,5 |
| | 28 | 99 | 100 |
| | 29 | 99 | 100 |
| | 30 | 98 | 100 |
| | 31 | 97 | 99,5 |
| 30 | 32 | 78 | 100 |
| | 33 | 10 | 57 |
| | 34 | 33 | 67 |
| | 35 | 0 | 3 |

Tabla III (continuación)

| Compuesto No. | Hierbas * | Hierbajos de hoja ancha *** |
|------------------|-----------|--------------------------------|
| 36 | 0 | 71 |
| 37 | 60 | 100 |
| 38 | 93 | 100 |
| 39 | 77 | 100 |
| 40 | 99 | 100 |

* Control medio para 3 hierbas

***Control medio para 3 hierbajos de hoja ancha.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de ésta invención se utilizan principalmente como herbicidas de post-brote y se pueden aplicar de diversas formas y a varias concentraciones.

En la práctica, los compuestos se formulan en un vehículo inerte, utilizando métodos ya conocidos para los expertos en la materia, haciéndolos adecuados de este modo para su aplicación en forma de polvos, pulverizaciones o embebidos y similares, en la forma y manera necesarias. Las mezclas se pueden dispersar en agua con ayuda de un agente humectante o bien se pueden emplear en composiciones líquidas orgánicas, aceite y agua, emulsiones de agua en aceite, etc., con o sin la adición de agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes. La cantidad herbicidamente eficaz depende de la naturaleza de los hierbajos o plantas a controlar y la proporción de aplicación puede variar desde 0,055 a 55 kg/hectárea aproximadamente.

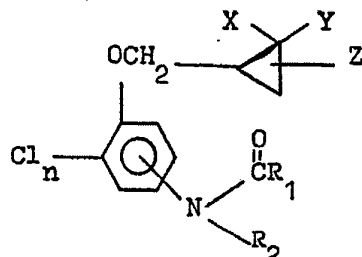
Las composiciones fitotóxicas de esta invención que utilizan una cantidad herbicidamente eficaz de los compues-

tos aquí descritos, se aplican a las plantas en la forma tradicional. De este modo, las composiciones en polvo y líquidas se pueden aplicar a las plantas mediante el empleo de espolvoreadores, pulverizadores de gran rendimiento y pulverizadores manuales. Las composiciones se pueden aplicar también desde aviones en forma de polvos o pulverizaciones debido a que son muy eficaces en dosis muy bajas. Con el fin de modificar o controlar el crecimiento de semillas en germinación o de germinaciones en brote, por ejemplo, las composiciones en polvo y líquidas se aplican a la tierra según los métodos convencionales y se distribuyen por la misma en una profundidad de por lo menos 12,7 mm por debajo de la superficie de la tierra. No es necesario que las composiciones fitotóxicas se mezclen con las partículas de tierra, puesto que estas composiciones se pueden aplicar simplemente por pulverización o esparcido sobre la superficie de la tierra. Las composiciones fitotóxicas de esta invención se pueden aplicar igualmente por adición al agua de irrigación suministrada al campo a tratar. Este método de aplicación permite la penetración de las composiciones en la tierra a medida que el agua es absorbida en la misma. Las composiciones en polvo, las composiciones granuladas o las formulaciones líquidas aplicadas a la superficie de la tierra, se pueden distribuir por debajo de la misma por medios convencionales, por ejemplo empleando operaciones de escarificado, dragado o mezclado.

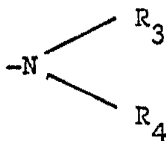
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar ciclopropilmetoxi anilidas sustituidas, de fórmula:

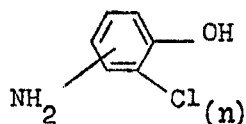


en la que R_1 es alquilo, alqueno inferior, cloroalquilo inferior, cicloalquilo inferior, alcoxi inferior, tioalquilo inferior o

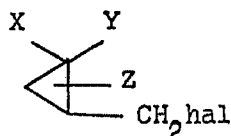


R_2 es hidrógeno, alcoxialquilo inferior o alcanilo inferior; R_3 y R_4 son independientemente hidrógeno, alquilo inferior o alcoxi inferior; X e Y son independientemente cloro, fluor o bromo; Z es hidrógeno, metilo, dimetilo o un sustituyente metilo y un sustituyente cloro; y n es 0 ó 1, a condición de que si n es 1 y R_1 es alquilo, entonces R_1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; caracterizado porque comprende:

(a) reaccionar una hidroxianilina de fórmula:



con un haluro de ciclopropilmetilo sustituido de fórmula:



en presencia de una base; tras lo cual:

(b) se hace reaccionar el producto de la etapa (a) con un haluro de acilo de fórmula $R_1\overset{O}{C}Cl$ para formar una amida;

(c) se hace reaccionar el producto de la etapa (a) con fosgeno;
5 y

(d) se hace reaccionar el producto de la etapa (c) con un compuesto de fórmula NHR_3R_4 , para producir una urea.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 es ciclopropilo.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mitad ciclopropilmetoxi y la mitad amida o urea están sustituidas en el anillo fenilo en la posición para con respecto una de otra, y n es 1.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 es ciclopropilo, R_2 es hidrógeno, X e Y son cada uno cloro, Z es 1-metilo, n es 1 y las mitades ciclopropilmetoxi y amida están sustituidas en el anillo fenilo en la posición para con respecto una de otra.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 es isopropenilo, R_2 es hidrógeno, X e Y son cada uno cloro, Z es 1-metilo, n es 1 y las mitades ciclopropilmetoxi y amida están sustituidas en la posición para con respecto una de otra.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 es 1,1-dimetilbutilo, R_2 es hidrógeno, X e Y son cada uno cloro, Z es hidrógeno, n es 0 y las mitades ciclopropilmetoxi y amida están sustituidas en el anillo fenilo en la posición meta con respecto una de otra.

30 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 es isopropilo, R_2 es hidrógeno, X e Y

son cada uno cloro, Z es 1-metilo, n es 1 y las mitades ciclopropilmetoxi y amida están sustituidas sobre el anillo fenilo en la posición para con respecto una de otra.

5 8.- Procedimiento para preparar ciclopropilmetoxianilidas sustituidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUN. 1978

10 STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

J. M. GOMEZ ACEBO Y COMPA

p. p. firmado: J. Suarez L.

