



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAzione
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102001900943834
Data Deposito	13/07/2001
Data Pubblicazione	13/01/2003

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

DERIVATI DI ANILINE SOSTITUITE AD ATTIVITA' ERBICIDA.]

NUOVI DERIVATI DI ANILINE SOSTITUITE AD ATTIVITA'
ERBICIDA

Isagro Ricerca S.r.l.

Via Felice Casati , 20 - Milano

MI 2001A001497

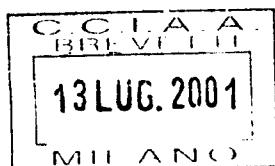
DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda nuovi derivati di aniline sostituite.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda nuovi derivati di aniline orto-sostituite aventi elevata attività erbicida, i processi per la loro preparazione ed il loro impiego come erbicidi per il controllo di erbe infestanti in colture agricole.

Derivati di aniline meta-sostituite ad attività erbicida sono descritti nella domanda di brevetto tedesca N° 2.855.699. Tali composti tuttavia non appaiono soddisfacenti come erbicidi in quanto richiedono alte dosi applicative.

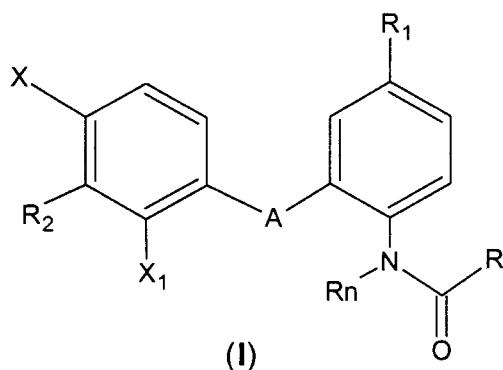
Eterociclici- o fenil-carbossanilidi sostituite in posizione "orto" al gruppo amminico da gruppi fenossi, fenossimetil o fenilmetossi variamente



sostituiti, sono descritte nella domanda di brevetto WO 98/03500. I prodotti della succitata domanda sono attivi essenzialmente come fungicidi ed insetticidi.

La richiedente ha ora trovato che una serie di nuovi derivati di aniline sostituite, in posizione "orto" al gruppo amminico, da gruppi fenossimetil, fenilmetossi o fenossi, a loro volta sostituiti da raggruppamenti particolari, esibiscono invece attività erbicida sorprendentemente elevata, combinata ad una bassa fitotossicità per una o più colture di interesse agrario.

Costituiscono pertanto l'oggetto della presente invenzione nuovi composti aventi formula generale (I) :



in cui:

- R rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo

alchilico od aloalchilico C_1-C_8 , un gruppo alcossialchilico od aloalcossialchilico C_2-C_8 , un gruppo alchenilico od aloalchenilico C_2-C_8 , un gruppo alchinilico od aloalchinilico C_2-C_8 , un gruppo cicloalchilico C_3-C_8 o cicloalchilalchilico C_4-C_9 eventualmente sostituito da atomi di alogeno e/o gruppi alchilici od aloalchilici C_1-C_4 , un gruppo alcossilico od aloalcossilico C_1-C_8 , un gruppo NR_aR_b ;

- R_a ed R_b , uguali o diversi tra loro, rappresentano: un atomo di idrogeno; un gruppo alchilico C_1-C_8 ; un gruppo fenilico od un gruppo benzilico eventualmente sostituito da atomi di alogeno, da gruppi CN, da gruppi NO_2 , da gruppi alchilici, aloalchilici, alcossilici, aloalcossilici C_1-C_4 ; oppure R_a ed R_b insieme rappresentano una catena alchilenica C_2-C_8 eventualmente interrotta da atomi di ossigeno;
- R_n rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo alchilico od aloalchilico C_1-C_4 ;
- R_1 rappresenta un atomo di idrogeno, un atomo di alogeno, un gruppo alchilico od aloalchilico C_1-C_4 , un gruppo alcossilico od aloalcossilico C_1-C_4 , un gruppo alchiltio od aloalchiltio C_1-C_4 , un gruppo ciano, un gruppo nitro;

- R_2 rappresenta un gruppo alchilico, aloalchilico, alcossilico, aloalcossilico, alchiltio od aloalchiltio C_1-C_4 , oppure un atomo di alogeno;
- X ed X_1 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno od un atomo di alogeno;
- A rappresenta un atomo di ossigeno, un gruppo $-CR_3R_4O-$, un gruppo $-OCR_3R_4-$ in cui R_3 ed R_4 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno oppure un gruppo alchilico od aloalchilico C_1-C_4 .

Esempi specifici di composti di formula generale (I) interessanti per la loro attività sono riportati in Tabella 1:

Tabella 1

X	X_1	R_2	A	R_1	R_n	R
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	ciclopropile
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	ciclopropile
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	ciclopropile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	isopropile
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	isopropile
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	isopropile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	n-propile
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	n-propile
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	n-propile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	etile
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	etile
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	etile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	metile
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	metile
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	metile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	CICH ₂
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	CICH ₂

continua Tabella 1

X	X ₁	R ₂	A	R ₁	R _n	R
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	ClCH ₂
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	H
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	H
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	H
F	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	ciclopropile
F	H	CF ₃	O	CH ₃	H	ciclopropile
H	H	OCF ₂ H	CH ₂ O	CH ₃	H	ciclopropile
H	H	OCF ₂ H	OCH ₂	CH ₃	H	ciclopropile
H	H	OCF ₂ H	O	CH ₃	H	ciclopropile
H	H	OCF ₂ H	CH ₂ O	CH ₃	H	isopropile
H	H	OCF ₂ H	OCH ₂	CH ₃	H	isopropile
H	H	OCF ₂ H	O	CH ₃	H	isopropile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	1-metilciclopropile
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	1-metilciclopropile
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	1-metilciclopropile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	ciclobutile
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	ciclobutile
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	ciclobutile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	ciclopentile
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	ciclopentile
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	ciclopentile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	isobutile
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	isobutile
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	isobutile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	CH ₃ OCH ₂
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	CH ₃ OCH ₂
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	CH ₃ OCH ₂
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ N
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ N
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ N
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	1-pirrolidile
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	1-pirrolidile
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	1-pirrolidile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	1-morfolile
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	1-morfolile
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	1-morfolile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	H	H	ciclopropile
H	H	CF ₃	OCH ₂	H	H	ciclopropile
H	H	CF ₃	O	H	H	ciclopropile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	F	H	ciclopropile
H	H	CF ₃	OCH ₂	F	H	ciclopropile
H	H	CF ₃	O	F	H	ciclopropile
H	H	CF ₃	OCH ₂	Cl	H	ciclopropile
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	CH ₃ O
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	CH ₃ O
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	CH ₃ O

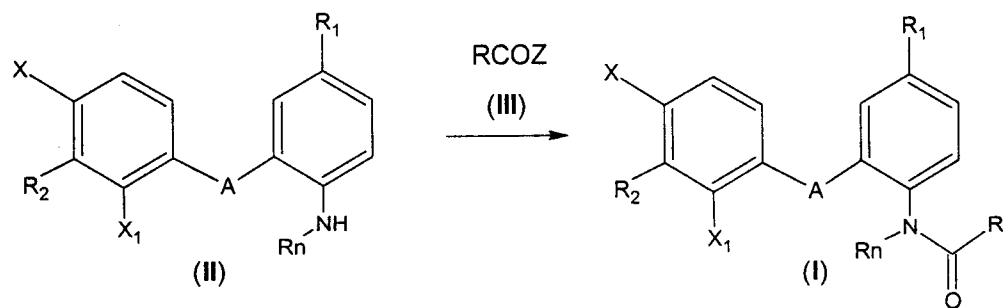
continua Tabella 1

X	X ₁	R ₂	A	R ₁	R _n	R
H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ O
H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ O
H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ O
H	F	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	ciclopropile
H	F	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	ciclopropile
H	F	CF ₃	O	CH ₃	H	ciclopropile

Ulteriore oggetto della presente invenzione sono i procedimenti per la preparazione dei composti di formula generale (I).

I composti di formula generale (I) possono essere preparati per reazione di un ammino derivato di formula generale (II) con un composto di formula generale (III), secondo lo schema di reazione 1:

Schema 1



In dette formule, R, R_n, R₁, R₂, X, X₁ ed A hanno i significati sopra descritti, Z rappresenta un atomo

di alogeno, un gruppo alcossilico, un gruppo ossidrilico.

Le condizioni di reazione per l'effettuazione del procedimento sopra riportato possono variare anche in funzione della natura del composto di formula (III).

Per esempio, quando Z rappresenta un atomo di alogeno, la reazione viene preferibilmente condotta in presenza di un solvente inerte ed in presenza di una base organica od inorganica, ad una temperatura compresa tra i -20 °C e la temperatura di ebollizione della miscela di reazione.

Esempi di solventi utilizzabili per la succitata reazione includono l'acqua, gli idrocarburi alifatici o cicloalifatici (tere di petrolio, esano, cicloesano ecc.), gli idrocarburi clorurati (cloruro di metilene, cloroformio, tetrachloruro di carbonio, dicloroetano, ecc), gli idrocarburi aromatici (benzene, toluene, xilene, clorobenzene, ecc.), gli eteri (dietil etere, diisopropil etere, dimetossietano, diossano, tetraidrofuranico, ecc.), gli esteri (acetato di etile ecc.), i chetoni (acetone, metiletichetone, metilpropil-chetone, metilisobutil chetone, ecc.), i nitrili (acetonitrile, enzonitrile, ecc.), i solventi dipolari aprotici (dimetil-

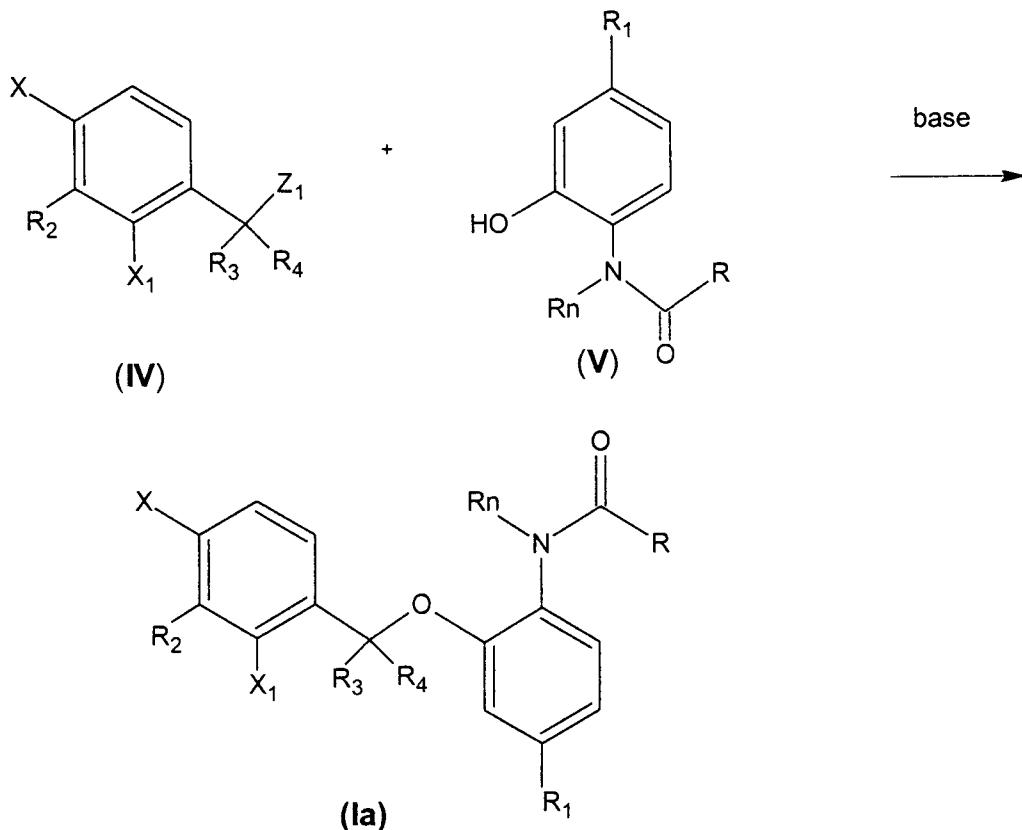
formammide, dimetilacetammide, esametilfosforotriammide, dimetilsolfossido, solfolano, N-metilpirrolidone, ecc.).

Basi inorganiche utili allo scopo sono, ad esempio, gli idrossidi, i carbonati ed i bicarbonati di sodio o potassio.

Basi organiche utili allo scopo sono, ad esempio, la trietilammina, la piridina, la 4-N,N-dimetilamminopiridina, la N,N-dimetilanilina, la N-metilpiperidina, la lutidina, il diazabicicloottano (DABCO), il diazabiciclononene (DBN), i 1 diazabicicloundecene (DBU).

Alternativamente, i composti di formula generale (I) in cui A rappresenta un gruppo $-CR_3R_4O-$ possono essere preparati per condensazione di un derivato di formula generale (IV) con un fenolo di formula generale (V), a dare un etere di formula generale (Ia) secondo lo schema di reazione 2:

Schema 2



Nelle formule generali riportate in questo schema di reazione R, R_n, R₁, R₂, R₃, R₄, X ed X₁ hanno i significati precedentemente riportati, Z₁ rappresenta un atomo di alogeno, preferibilmente cloro o bromo, oppure un gruppo R_zSO₃ in cui R_z rappresenta un gruppo alchilico C₁-C₄ od un gruppo fenilico eventualmente sostituito da gruppi alchilici C₁-C₄.

La reazione di eterificazione viene preferibilmente condotta in presenza di uno o più solventi organici inerti ed in presenza di una base,

preferibilmente inorganica, ad una temperatura compresa tra - 10°C e la temperatura di ebollizione della miscela di reazione.

Solventi organici utili allo scopo sono ad esempio gli idrocarburi aromatici (benzene, toluene, xilene, clorobenzene, ecc.), gli eteri (dietil etere, diisopropil etere, dimetossietano, diossano, tetraidrofuranico, ecc.), gli alcoli ed i glicoli (metanolo, etanolo, metilcellosolve, glicole etilenico, ecc.), i chetoni (acetone, metiletilchetone, metilpropilchetone, metilisobutilchetone, ecc.), i nitrili (acetonitrile, benzonitrile, ecc.), i solventi dipolari aprotici (dimetilformammide, dimetilacetammide, esametilfosforotriammide, dimetilsolfossido, solfolano, N-metilpirrolidone, ecc.).

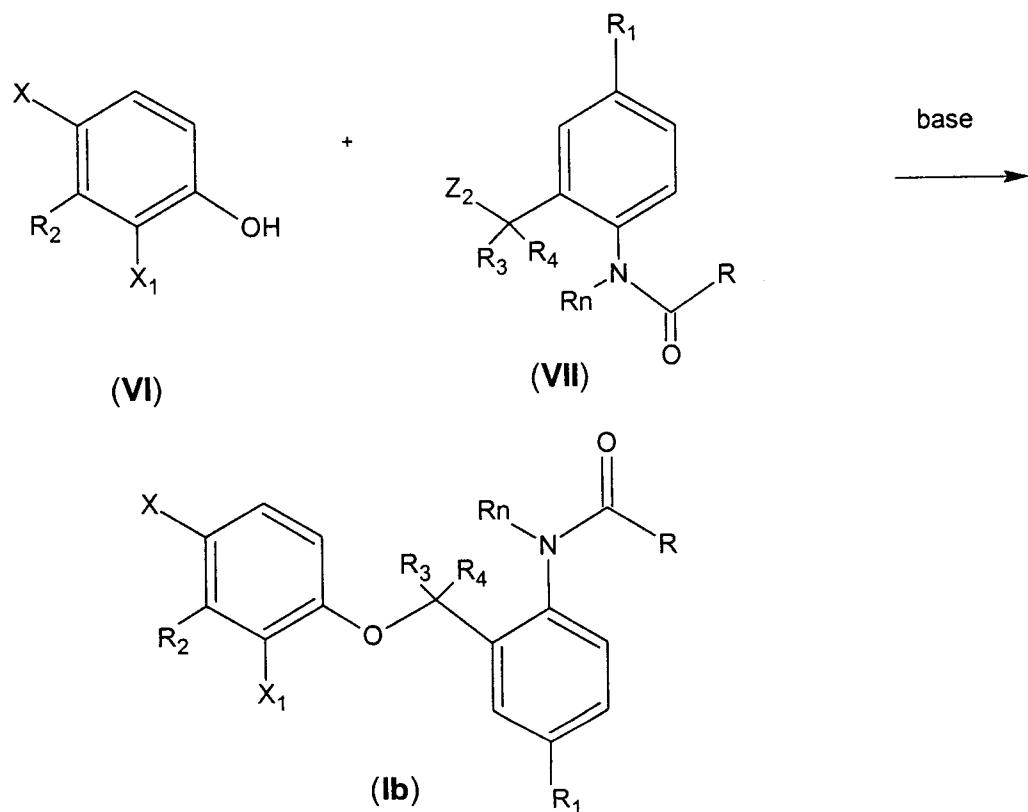
Basi inorganiche utili allo scopo sono, ad esempio, gli idruri, gli idrossidi ed i carbonati di sodio o potassio.

La reazione può essere anche vantaggiosamente condotta in un sistema bifasico utilizzando come solventi l'acqua ed un solvente organico immiscibile con essa, in presenza di catalizzatori di trasferimento di fase, secondo quanto descritto da Dehmlow and Dehmlow in "Phase Transfer Catalysis"

(1983), Verlag Chemie.

Analogamente, i composti di formula generale (I) in cui A rappresenta un gruppo $-\text{OCR}_3\text{R}_4-$ possono essere alternativamente preparati per reazione di un fenolo di formula generale (VI) con un derivato di formula generale (VII), a dare un etere di formula generale (Ib) secondo lo schema di reazione 3:

Schema 3



Nelle formule generali riportate in questo schema di reazione R, R_n, R₁, R₂, R₃, R₄, X ed X₁ hanno i significati precedentemente riportati, Z₂ rappresenta un atomo di alogeno, preferibilmente

cloro o bromo, oppure un gruppo R_2SO_3 in cui R_2 rappresenta un gruppo alchilico C_1-C_4 od un gruppo fenilico eventualmente sostituito da gruppi alchilici C_1-C_4 .

Le modalità operative, come pure la tipologia di solventi e basi utili per l'effettuazione della reazione di eterificazione riportata nello schema 3, sono del tutto analoghe a quelle riportate per la reazione dello schema 2.

Gli intermedi di formule generali (II), (III), (IV), (V), (VI) e (VII), quando non siano già noti di per sé, sono facilmente preparabili secondo metodologie note nella prassi della chimica organica.

Come detto, i composti di formula generale (I) sono dotati di una elevata attività erbicida che li rende adatti all'impiego in campo agrario nella difesa delle colture utili dalle piante infestanti.

In particolare, i composti oggetto della presente invenzione sono efficaci nel controllo, sia in pre-emergenza che in post-emergenza, di numerose erbe infestanti monocotiledoni e dicotiledoni. Nel contempo, detti composti mostrano compatibilità od assenza di effetti tossici nei confronti di colture utili in trattamenti di pre- e/o di post-emergenza.

Esempi di maledicenze che possono essere efficacemente controllate utilizzando i composti aventi formula generale (I) sono: *Abutilon theophrasti*, *Alisma plantago*, *Amaranthus spp.*, *Amni maius*, *Capsella bursa pastoris*, *Chenopodium album*, *Convolvulus sepium*, *Galium aparine*, *Geranium dissectum*, *Ipomea spp.*, *Matricaria spp.*, *Papaver rhoeas*, *Phaseolus aureus*, *Polygonum persicaria*, *Portulaca oleracea*, *Sida spinosa*, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum*, *Stellaria media*, *Veronica spp.*, *Viola spp.*, *Xanthium spp.*, *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Cyperus spp.*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinocloa spp.*, *Heleocaris avicularis*, *Heteranthera spp.*, *Panicum spp.*, *Poa spp.*, *Scirpus spp.*, *Sorghum spp.*, ecc.

Alle dosi di impiego utili per le applicazioni agrarie, i suddetti composti non hanno mostrato effetti tossici verso uno o più colture agrarie importanti quali riso (*Oryza sativa*), frumento (*Triticum sp.*), orzo (*Hordeum vulgare*), mais (*Zea mays*), soia (*Glycine max*).

Ulteriore oggetto della presente invenzione è un metodo per il controllo delle erbe infestanti in aree coltivate mediante l'applicazione dei composti aventi formula generale (I).

La quantità di composto da applicare per ottenere l'effetto desiderato può variare in funzione di diversi fattori quali, ad esempio, il composto utilizzato, la coltura da preservare, la malarba da colpire, il grado di infestazione, le condizioni climatiche, le caratteristiche del suolo, il metodo di applicazione, ecc.

Dosi di composto comprese tra 1g e 1000g per ettaro forniscono, in genere, un sufficiente controllo.

Per gli impieghi in agricoltura è spesso vantaggioso utilizzare composizioni ad attività erbicida contenenti, come sostanza attiva, uno o più composti aventi formula generale (I), eventualmente anche come miscela di isomeri.

Si possono impiegare composizioni che si presentano sotto forma di polveri secche, polveri bagnabili, concentrati emulsionabili, microemulsioni, paste, granulati, soluzioni, sospensioni, ecc.: la scelta del tipo di composizione dipenderà dall'impiego specifico.

Le composizioni vengono preparate secondo metodologie note, per esempio diluendo o sciogliendo la sostanza attiva con un mezzo solvente e/o diluente solido, eventualmente in presenza di


tensioattivi.

Come diluenti inerti solidi, o supporti, possono essere utilizzati caolino, allumina, silice, talco, bentonite, gesso, quarzo, dolomite, attapulgite, montmorillonite, terra di diatomee, cellulosa, amido, ecc.

Come diluenti inerti liquidi possono essere usati acqua, oppure solventi organici quali idrocarburi aromatici (xiloli, miscele di alchilbenzoli, ecc.), idrocarburi alifatici (esano, cicloesano, ecc.), idrocarburi aromatici alogenati (clorobenzolo, ecc.), alcoli (metanolo, propanolo, butanolo, ottanolo, ecc.), esteri (acetato di isobutile, ecc.), chetoni (acetone, cicloesanone, acetofenone, isoforone, etilamilchetone, ecc.), oppure olii vegetali o minerali o loro miscele, ecc.

Come tensioattivi possono essere utilizzati agenti bagnanti ed emulsificanti di tipo non-ionico (alchilfenoli polietossilati, alcoli grassi polietossilati, ecc.), anionico (alchilbenzenosolfonati, alchilsolfonati, ecc.), cationico (sali quaternari di alchilammonio, ecc.).

Possono inoltre essere aggiunti disperdenti (ad esempio lignina e suoi sali, derivati di cellulosa, alginati, ecc.), stabilizzanti (ad esempio

antiossidanti, assorbenti dei raggi ultravioletti, ecc.).

Per ampliare lo spettro d'azione delle suddette composizioni è possibile aggiungere ad esse altri ingredienti attivi quali, ad esempio, altri erbicidi, fungicidi, insetticidi, acaricidi, fertilizzanti, ecc..

Esempi di altri erbicidi che possono essere aggiunti alle composizioni contenenti uno o più composti di formula generale (I) sono i seguenti:

acetochlor, acifluorfen, aclonifen, AKH-7088, alachlor, aloxydim, ametryn, amicarbazone, amidosulfuron, amitrole, anilofos, asulam, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, aziprotryne, BAY MKH 6561, beflubutamid, benazolin, benfluralin, benfuresate, bensulfuron, bensulide, bentazone, benzfendizone, benzobicyclon, benzofenap, benzthiazuron, bifenox, bilanafos, bispyribac-sodium, bromacil, bromobutide, bromofenoxim, bromoxynil, butachlor, butafenacil, butamifos, butenachlor, butralin, butroxydim, butylate, cafenstrole, carbetamide, carfentrazone-ethyl, chlomethoxyfen, chloramben, chlorbromuron, chlorbufam, chlorflurenol, chloridazon, chlorimuron, chlornitrofen, chlorotoluron, chloroxuron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal,

chlorthiamid, cinidon ethyl, cinmethylin,
cinosulfuron, clethodim, clodinafop, clomazone,
clomeprop, clopyralid, cloransulam-methyl, cumyluron
(JC-940), cyanazine, cycloate, cyclosulfamuron,
cycloxydim, cyhalofop-butyl, 2,4-D, 2,4-DB,
daimuron, dalapon, desmedipham, desmetryn, dicamba,
dichlobenil, dichlorprop, dichlorprop-P, diclofop,
diclosulam, diethatyl, difenoxuron, difenzoquat,
diflufenican, diflufenzopyr, dimefuron,
dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn,
dimethenamid, dinitramine, dinoseb, dinoseb acetate,
dinoterb, diphenamid, dipropetryn, diquat,
dithiopyr, 1-diuron, eglinazine, endothal, EPTC,
esprocarb, ethalfluralin, ethametsulfuron-methyl,
ethidimuron, ethiozin (SMY 1500), ethofumesate,
ethoxyfen-ethyl (HC-252), ethoxysulfuron,
etobenzanid (HW 52), fenoxaprop, fenoxaprop-P,
fentrazamide, fenuron, flamprop, flamprop-M,
flazasulfuron, florasulam, fluazifop, fluazifop-P,
fluazolate (JV-485), flucarbazone-sodium,
fluchloralin, flufenacet, flumetsulam, flumiclorac-
pentyl, flumioxazin, flumipropin, fluometuron,
fluoroglycofen, fluoronitrofen, flupoxam,
flupropanate, fluprysulfuron, flurenol, fluridone,
flurochloridone, fluroxypyr, flurtamone, fluthiacet-

methyl, fomesafen, foramsulfuron, fosamine,
furyloxyfen, glufosinate, glyphosate, halosulfuron-
methyl, haloxyfop, haloxyfop-P-methyl, hexazinone,
imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr,
imazaquin, imazethapyr, imazosulfuron, indanofan,
iodosulfuron, ioxynil, isopropalin, isoproturon,
isouron, isoxaben, isoxachlortole, isoxaflutole,
isoxapryifop, KPP-421, lactofen, lenacil, linuron,
LS830556, MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, mecoprop,
mecoprop-P, mefenacet, mesotrione, metamitron,
metazachlor, methabenzthiazuron, methazole,
methoprottryne, methyldymron, metobenzuron,
metobromuron, metolachlor, S-metolachlor, metosulam,
metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate,
monalide, monolinuron, naproanilide, napropamide,
naptalam, NC-330, neburon, nicosulfuron,
nipyraclofen, norflurazon, orbencarb, oryzalin,
oxadiargyl, oxadiaxon, oxasulfuron, oxaziclolomefone,
oxyfluorfen, paraquat, pebulate, pendimethalin,
pentanochlor, pentoaxazone, pethoxamid, phenmedipham,
picloram, picolinafen, piperophos, pretilachlor,
primisulfuron, prodiame, profluazol, proglinazine,
prometon, prometryne, propachlor, propanil,
propaquizafop, propazine, propham, propisochlor,
propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraclonil,

pyraflufen-ethyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron,
pyrazoxyfen, pyribenzoxim, pyributicarb, pyridafol,
pyridate, pyriftalid, pyriminobac-methyl,
pyrithiobac-sodium, quinclorac, quinmerac,
quizalofop, quizalofop-P, rimsulfuron, sethoxydim,
siduron, simazine, simetryn, sulcotrione,
sulfentrazone, sulfometuron-methyl, sulfosulfuron,
2,3,6-TBA, TCA-sodium, tebutam, tebuthiuron,
tepraloxymdim, terbacil, terbumeton, terbutyl-azine,
terbutryn, thenylchlor, thiazafluron, thiazopyr,
thidiazimin, thifensulfuron-methyl, thiobencarb,
tiocarbazil, tioclorim, tralkoxydim, tri-allate,
triasulfuron, triaziflam, tribenuron, triclopyr,
triethylazine, trifloxsulfuron, trifluralin,
triflusulfuron-methyl, tritosulfuron, UBI-C4874,
vernolate.

La concentrazione di sostanza attiva nelle
sudette composizioni può variare entro un ampio
intervallo, a seconda del composto attivo, delle
applicazioni a cui sono destinate, delle condizioni
ambientali e del tipo di formulazione adottato.

In generale, la concentrazione di sostanza
attiva è preferibilmente compresa tra 1 e 90%.

Vengono ora forniti alcuni esempi che sono da
intendersi come descrittivi e non limitativi della

presente invenzione.

ESEMPIO 1

Preparazione della N-[4-metil-2-(3-trifluorometil-fenil)metossifenil]ciclopropancarbossammide (C-1).

In palloncino da 100 ml, tenuto sotto atmosfera di azoto, viene preparata una soluzione di N-(2-idrossi-4-metilfenil)ciclopropancarbossammide (1 g; 5,2 mmoli) in N,N-dimetilformammide (DMF; 13 ml). Si aggiunge carbonato di potassio (1g; 7,2 mmoli), si tiene la miscela in agitazione a temperatura ambiente e si gocciola una soluzione di 3-trifluorometilbenzil cloruro (1,1 g; 5,6 mmoli) in DMF (2 ml). Si scalda a 60°C per 3 ore sotto agitazione. Dopo raffreddamento si versa in acqua (150 ml), si estrae con acetato di etile (3x50 ml), si lava la fase organica con acqua (2x50 ml), si anidrifica con sodio solfato, si filtra e si concentra. Il prodotto grezzo (1,6 g) viene cristallizzato da una miscela esano/acetato di etile 8:2: si ottengono 1,3 g di un solido cristallino con punto di fusione a 153-155°C.

ESEMPIO 2

Preparazione della N-[4-metil-2-(3-trifluorometil-fenossi)metilfenil]ciclopropancarbossammide (C-2).

In palloncino da 100 ml, tenuto sotto atmosfera di azoto, una soluzione di ciclopropancarbonil cloruro

(0,54 g; 5,16 mmoli) in cloruro di metilene (5 ml) viene gocciolata - a 0°C e sotto agitazione - in una miscela di 4-metil-2-trifluorometil-fenossimetil) - anilina (1,4 g; 5 mmoli) e trietilammina (0,55 g; 5,44 mmoli) in cloruro di metilene (15 ml). Si scalda a riflusso per 3 ore sotto agitazione. Dopo raffreddamento si versa in acqua (150 ml), si estrae con cloruro di metilene (3x50 ml), si lava la fase organica con acqua (2x50 ml), si anidrifica con sodio solfato, si filtra e si concentra. Si ottengono 1,5 g di prodotto desiderato (¹H-NMR, analisi elementare).

ESEMPIO 3

Operando analogamente a quanto descritto negli esempi 1 e 2 sopra riportati, sono stati preparati i composti (C) di formula generale (I) riportati nella seguente Tabella 2

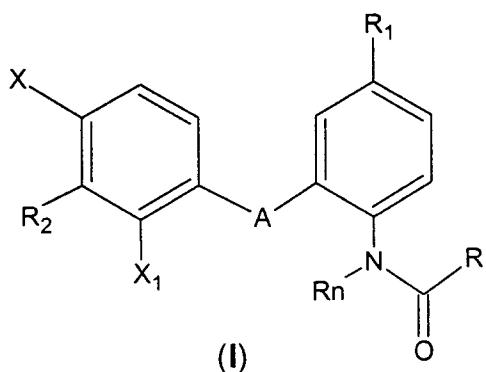


Tabella 2

C	X	X ₁	R ₂	A	R ₁	R _n	R	P. F. (°C)
1	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	ciclopropile	153-155
2	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	ciclopropile	
3	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	ciclopropile	
4	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	isopropile	
5	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	isopropile	
6	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	isopropile	
7	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	n-propile	
8	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	n-propile	
9	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	n-propile	
10	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	etile	
11	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	etile	
12	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	etile	
13	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	metile	
14	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	metile	
15	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	metile	
16	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	CICH ₂	
17	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	CICH ₂	
18	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	CICH ₂	
19	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	H	
20	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	H	
21	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	H	
22	F	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	ciclopropile	
23	F	H	CF ₃	O	CH ₃	H	ciclopropile	
24	H	H	OCF ₂ H	CH ₂ O	CH ₃	H	ciclopropile	
25	H	H	OCF ₂ H	OCH ₂	CH ₃	H	ciclopropile	
26	H	H	OCF ₂ H	O	CH ₃	H	ciclopropile	
27	H	H	OCF ₂ H	CH ₂ O	CH ₃	H	isopropile	
28	H	H	OCF ₂ H	OCH ₂	CH ₃	H	isopropile	
29	H	H	OCF ₂ H	O	CH ₃	H	isopropile	

continua

continua Tabella 2

C	X	X ₁	R ₂	A	R ₁	R _n	R	P. F. (°C)
30	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	1-metilciclopropile	
31	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	1-metilciclopropile	
32	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	1-metilciclopropile	
33	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	ciclobutile	
34	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	ciclobutile	
35	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	ciclobutile	
36	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	ciclopentile	
37	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	ciclopentile	
38	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	ciclopentile	
39	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	isobutile	
40	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	isobutile	
41	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	isobutile	
42	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	CH ₃ OCH ₂	
43	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	CH ₃ OCH ₂	
44	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	CH ₃ OCH ₂	
45	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ N	
46	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ N	
47	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ N	
48	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	1-pirrolidile	
49	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	1-pirrolidile	
50	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	1-pirrolidile	
51	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	1-morfolile	
52	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	1-morfolile	
53	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	1-morfolile	
54	H	H	CF ₃	CH ₂ O	H	H	ciclopropile	
55	H	H	CF ₃	OCH ₂	H	H	ciclopropile	
56	H	H	CF ₃	O	H	H	ciclopropile	
57	H	H	CF ₃	CH ₂ O	F	H	ciclopropile	
58	H	H	CF ₃	OCH ₂	F	H	ciclopropile	
59	H	H	CF ₃	O	F	H	ciclopropile	
60	H	H	CF ₃	OCH ₂	Cl	H	ciclopropile	
61	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	CH ₃ O	
62	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	CH ₃ O	
63	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	CH ₃ O	
64	H	H	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ O	
65	H	H	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ O	
66	H	H	CF ₃	O	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ O	
67	H	F	CF ₃	CH ₂ O	CH ₃	H	ciclopropile	
68	H	F	CF ₃	OCH ₂	CH ₃	H	ciclopropile	

ESEMPIO 4

Determinazione dell'attività erbicida e della fitotossicità in pre-emergenza.

L'attività erbicida dei composti dell'invenzione nel trattamento di pre-emergenza è stata valutata secondo le seguenti modalità operative.

Le specie vegetali di interesse (erbe infestanti o colture) sono state seminate in vasetti aventi diametro superiore di 10 cm, altezza di 10 cm e contenenti terreno sabbioso. Sono stati utilizzati 10 vasetti per ogni specie vegetale.

I vasetti sono stati ulteriormente divisi in due gruppi ognuno contenente 5 vasetti per ciascuna infestante o coltura.

Dopo 24 ore dalla semina i vasetti sono stati inumiditi con una leggera doccia. Dopo un'ora dalla bagnatura, il primo gruppo di vasetti è stato trattato con una dispersione idroacetonica contenente acetone al 10% in volume, il prodotto in valutazione alla concentrazione desiderata e Tween 20 allo 0.5%.

Il secondo gruppo è stato trattato soltanto con una soluzione idroacetonica contenente acetone al 10% in volume e Tween 20 allo 0.5%, ed è stato impiegato come termine di confronto (testimone).

Dopo il trattamento tutti i vasetti sono stati

uniformemente innaffiati ogni due giorni e mantenuti in ambiente condizionato nelle seguenti condizioni:

- temperatura: 24°C
- umidità relativa: 60%
- fotoperiodo: 16 ore
- intensità luminosa: 10000 lux

Dopo 28 giorni dal trattamento è stata valutata l'attività erbicida in base alla seguente scala di valori riferentesi alla percentuale di danno rilevato sulle piante trattate rispetto a quelle non trattate (testimone):

- 0 = 0 - 9% di danno
- 1 = 10 - 29% di danno
- 2 = 30 - 49% di danno
- 3 = 50 - 69% di danno
- 4 = 70 - 89% di danno
- 5 = 90% di danno - morte della pianta

In Tabella 3 sono riportati i risultati ottenuti con i composti C-1, C-2 e C-3 valutati alla dose di 500 g/ha sulle seguenti specie vegetali:

Amaranthus retroflexus (AR), *Capsella bursa pastoris* (CP), *Chenopodium album* (CA), *Galium aparine* (GA), *Matricaria chamomilla* (MC), *Papaver rhoes* (PR), *Portulaca oleracea* (PO), *Stellaria media* (SM),

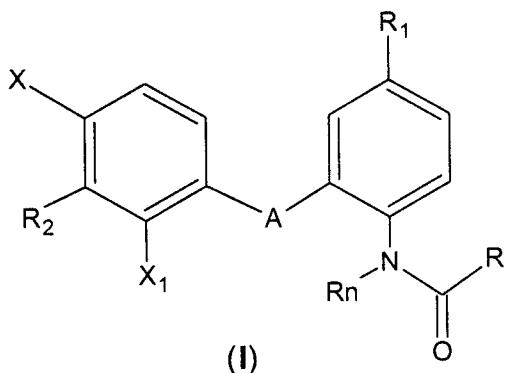
Alopecurus myosuroides (AM), Panicum dicothomiflorum
(PD), mais (M), frumento (F).

Tabella 3. Attività erbicida di pre-emergenza alla dose di 500 g/ha.

Vegetale →	AR	CP	CA	GA	MC	PR	PO	SM	AM	PD	M	F
↓ Composto												
C-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0
C-2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0
C-3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0

RIVENDICAZIONI

I. Composti aventi formula generale (I):



in cui:

- R rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo alchilico od aloalchilico C_1-C_8 , un gruppo alcossialchilico od aloalcossialchilico C_2-C_8 , un gruppo alchenilico od aloalchenilico C_2-C_8 , un gruppo alchinilico od aloalchinilico C_2-C_8 , un gruppo cicloalchilico C_3-C_8 o cicloalchilalchilico C_4-C_9 eventualmente sostituito da atomi di alogeno e/o gruppi alchilici od aloalchilici C_1-C_4 , un gruppo alcossilico od aloalcossilico C_1-C_8 , un gruppo NR_aR_b ;
- R_a ed R_b , uguali o diversi tra loro, rappresentano: un atomo di idrogeno; un gruppo alchilico C_1-C_8 ; un gruppo fenilico od un gruppo benzilico eventualmente sostituito da atomi di

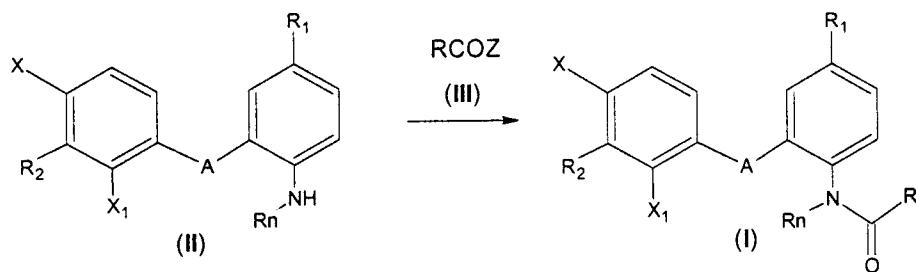
alogeno, da gruppi CN, da gruppi NO₂, da gruppi alchilici, aloalchilici, alcossilici, aloalcossilici C₁-C₄; oppure R_a ed R_b insieme rappresentano una catena alchilenica C₂-C₈ eventualmente interrotta da atomi di ossigeno;

- R_n rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo alchilico od aloalchilico C₁-C₄;
- R₁ rappresenta un atomo di idrogeno, un atomo di alogeno, un gruppo alchilico od aloalchilico C₁-C₄, un gruppo alcossilico od aloalcossilico C₁-C₄, un gruppo alchiltio od aloalchiltio C₁-C₄, un gruppo ciano, un gruppo nitro;
- R₂ rappresenta un gruppo alchilico, aloalchilico, alcossilico, aloalcossilico, alchiltio od aloalchiltio C₁-C₄, oppure un atomo di alogeno;
- X ed X₁, uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno od un atomo di alogeno;
- A rappresenta un atomo di ossigeno, un gruppo -CR₃R₄O-, un gruppo -OCR₃R₄- in cui R₃ ed R₄, uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno oppure un gruppo alchilico od aloalchilico C₁-C₄.

2. Processo per la preparazione dei composti di formula generale (I) in cui un ammino derivato di formula generale (II) viene fatto reagire con

un composto di formula generale (III), secondo
lo schema di reazione 1:

Schema 1

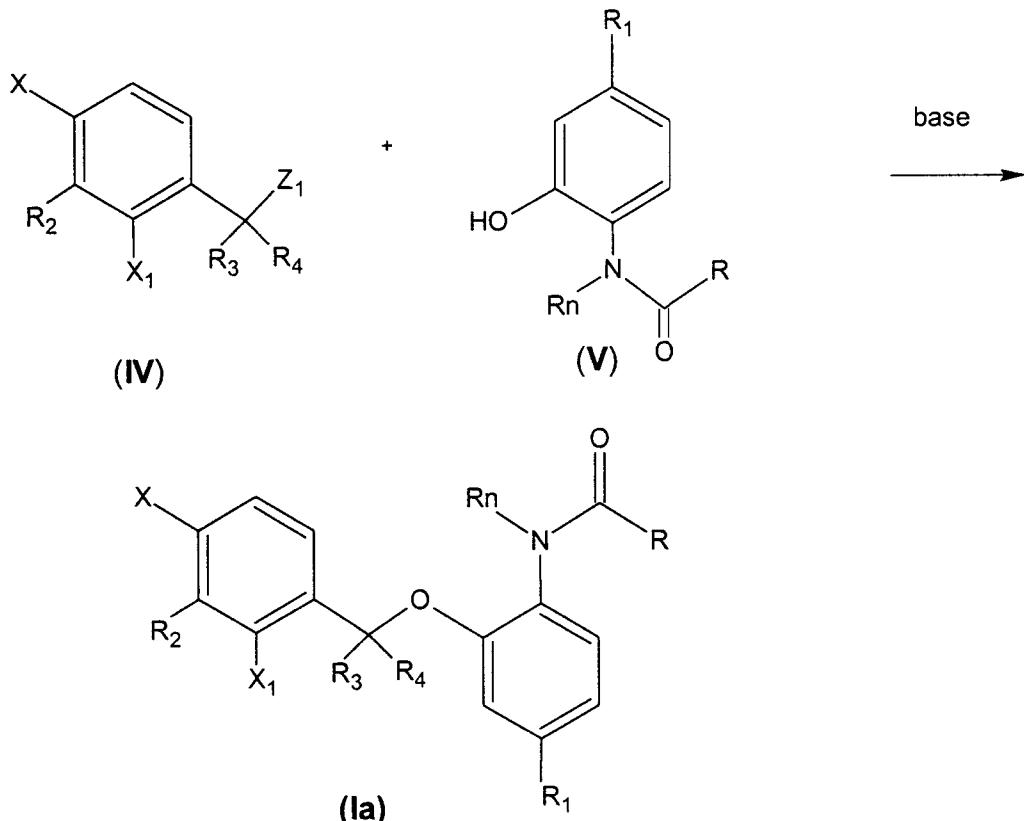


dove R, R_n, R₁, R₂, X, X₁ ed A hanno i
significati sopra descritti, Z rappresenta un
atomo di alogeno, un gruppo alcossilico, un
gruppo ossidrilico.

3. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui Z rappresenta un atomo di alogeno e la reazione viene condotta in un solvente inerte ed in presenza di una base organica od inorganica ad una temperatura compresa tra -20 °C e la temperatura di ebollizione della miscela di reazione.
4. Processo per la preparazione dei composti di formula generale (I) in cui A rappresenta un gruppo -CR₃R₄O- comprendente la condensazione di un derivato di formula generale (IV) con un

fenolo di formula generale (V), a dare un etere
di formula generale (Ia) secondo lo schema di
reazione 2:

Schema 2

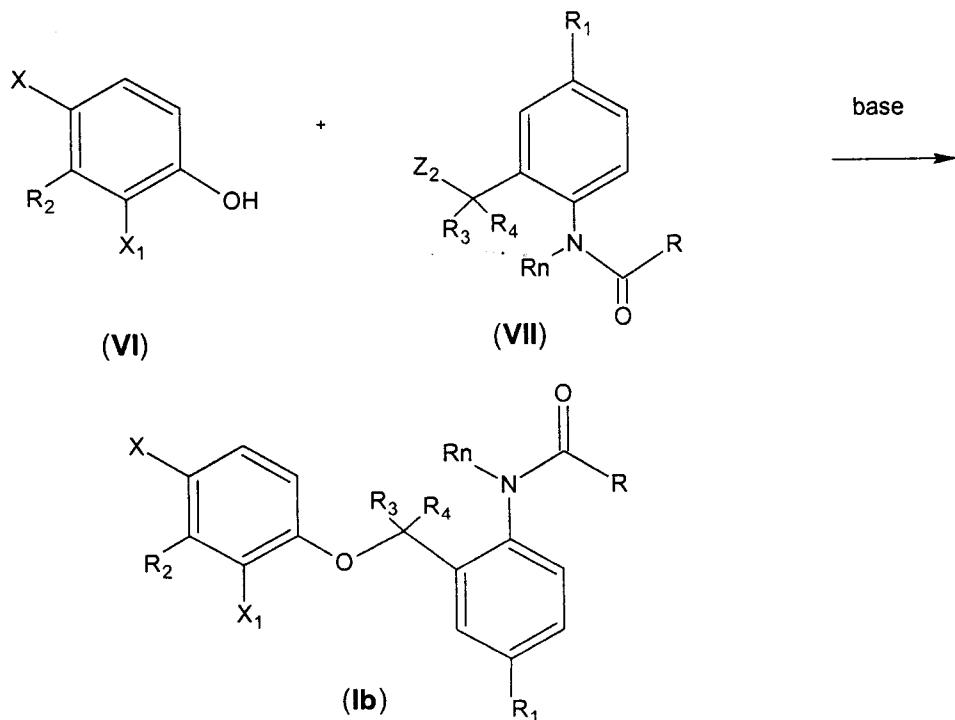


dove R , R_n , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , X ed X_1 hanno i significati precedentemente riportati, Z_1 rappresenta un atomo di alogeno, oppure un gruppo R_zSO_3 in cui R_z rappresenta un gruppo alchilico C_1-C_4 od un gruppo fenilico eventualmente sostituito da gruppi alchilici C_1-C_4 , e la reazione viene condotta in presenza di uno o più solventi organici inerti e di una

base, ad una temperatura compresa tra - 10°C e la temperatura di ebollizione della miscela di reazione.

5. Processo per la preparazione dei composti di formula generale (I) in cui A rappresenta un gruppo -OCR₃R₄- comprendente la reazione di un fenolo di formula generale (VI) con un derivato di formula generale (VII), a dare un etere di formula generale (Ib) secondo lo schema di reazione 3:

Schema 3



dove R, R_n, R₁, R₂, R₃, R₄, X ed X₁ hanno i significati precedentemente riportati, Z₂

rappresenta un atomo di alogeno, oppure un gruppo R_zSO_3 in cui R_z rappresenta un gruppo alchilico C_1-C_4 od un gruppo fenilico eventualmente sostituito da gruppi alchilici C_1-C_4 , e la reazione viene condotta in presenza di uno o più solventi organici inerti e di una base, ad una temperatura compresa tra $-10^{\circ}C$ e la temperatura di ebollizione della miscela di reazione.

6. Uso dei composti secondo la rivendicazione 1 come erbicidi.
7. Composizioni erbicide comprendenti supporti solidi, diluenti liquidi, tensioattivi od altri additivi speciali ed almeno uno dei composti secondo la rivendicazione 1.
8. Composizioni secondo la rivendicazione precedente in cui la concentrazione dei composti è compresa tra 1 e 90%.
9. Composizioni secondo la rivendicazione 8 comprendenti anche altri erbicidi.
10. Metodo per il controllo delle erbe infestanti in aree coltivate che consiste nell'applicare a dette aree un composto secondo la rivendicazione 1 o una composizione secondo la rivendicazione 7.

11. Metodo secondo la rivendicazione 10 in cui i composti attivi vengono applicati a dosi comprese tra 1g e 1000g per ettaro .

Milano, 13 LUG. 2001

GZ



Il Mandatario Dr. Marco GENNARI

