

378033

30



378033

REGISTRADO TECNICA
CLASIFICACION
07 A-01
OPALASE e N

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un\_a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: U.S. BORAX & CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: 3075 Wilshire Boulevard, LOS ANGELES

California, Estados Unidos.

ENUNCIADO: "UN METODO DE PRODUCCION DE UN COMPUESTO  
HERBICIDA"

Prioridad: Patente estadounidense n. 812.307 del 1 de Abril 1969  
y 875.508 del 10 de Noviembre  
de 1969

370033

30 MAR



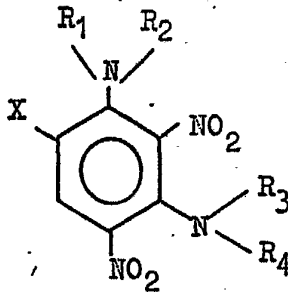
1

Este invento se refiere a nuevos compuestos de tri-  
 fluormetildinitro-1,3-fenilendiamina y a su empleo como  
 herbicidas. Este invento proporciona una clase de compues-  
 tos de 2,4-dinitro-1,3-fenilendiamina N-sustituídos con un  
 sustituyente trifluormetilo o halógeno en la posición 6  
 del anillo aromático, que poseen una notable actividad her-  
 bicida.

5

Los herbicidas de este invento pueden ser definidos  
 por la fórmula

10



15

donde X es trifluormetilo o halógeno, como cloro, bromo,  
 yodo o flúor y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están seleccionados cada uno  
 de ellos entre hidrógeno, alquilo, alquenilo y alquinilo,  
 con la condición de que por lo menos uno de dichos grupos  
 R es un grupo hidrocarburo. Asimismo, R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub>-R<sub>4</sub> pue-  
 den representar una porción de un grupo cíclico, por ejem-  
 plo una cadena alquilénica, para formar un grupo heterocí-  
 clico que contiene átomos de carbono además del átomo de ni-  
 trógeno que es el punto de unión al anillo aromático.

20

25

Por conveniencia en la denominación de los compues-  
 tos, el nitrógeno amínico adyacente al grupo trifluormetilo  
 o al halógeno se denomina N<sup>1</sup> y el nitrógeno amínico que se  
 encuentra entre los grupos nitro del anillo se denomina N<sup>3</sup>.  
 Así, los sustituyentes nitro se encuentran en las posicio-  
 nes 2 y 4 del anillo aromático y el grupo trifluormetilo o

30

30 MA



1

halógeno se encuentra en la posición 6 del anillo aromático. Se observará en la definición anterior, que cualquiera de los nitrógenos amínicos  $N^1$  o  $N^3$  puede contener por lo menos un sustituyente, quedando excluido con ello el compuesto no sustituido que contiene dos grupos amino ( $-NH_2$ ).

5

Como ejemplos típicos de los grupos representados por  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  antes definidos citaremos hidrógeno y alquilo inferior, alqueno inferior y alquino inferior conteniendo hasta unos 6 átomos de carbono, incluidos los análogos cíclicos de los mismos así como los derivados halogenados, hidroxilados y alcoxilados (alcoxilo inferior) de los mismos. Los grupos representativos son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, n-pentilo, sec-pentilo, n-hexilo, alilo, 2-butenilo, 2-butinilo, 3-butinilo, metalilo, 2-pentinilo, 2-hidroxietilo, 2-bromoetililo, 2-metoxietilo, 3-etoxipropilo, 2,2-dimetoxietilo, 2-cloroalilo, 3-cloropropilo, 4-hidroxi-2-butinilo, 1-metil-2-metoxietilo, 2-bromoalilo, propinilo, 4-cloro-2-butenilo, 4-bromo-1-butenilo, 3-yodo-2-pentenilo, 4-cloro-2-butinilo, ciclohexilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexenilo y similares.

10

15

20

25

Además,  $R_1-R_2$  y/o  $R_3-R_4$  pueden representar un fragmento de un anillo del cual forma parte el nitrógeno amínico, como el ilustrado por la estructura  $-N \text{---} Z$ , donde Z es un grupo alquileno que contiene de 2 a 6 átomos de carbono en la cadena y opcionalmente otros átomos como oxígeno y nitrógeno. Estas uniones comprenden grupos dimetileno, trimetileno, tetrametileno, dietilenoxi, dietilenimino y hexametileno.

30

Una clase preferida de compuestos de acuerdo con



1 este invento es aquélla en la que X es trifluormetilo,  
 R<sub>1</sub> es hidrógeno, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> están seleccionados cada uno de  
 ellos entre hidrógeno y alquilo de 1 a 5 átomos de carbono  
 y R<sub>4</sub> es alquilo de 1 a 5 átomos de carbono. Así, son ejem-  
 5 plos representativos de grupos alquilo el metilo, etilo,  
 n-propilo, isopropilo, sec-butilo, sec-pentilo y similares.  
 De preferencia, el número total de átomos de carbono repre-  
 sentados por R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> + R<sub>4</sub> es de 4 a 8 aproximadamente.  
 Los compuestos en los que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno representan  
 10 una clase preferida.

Como ejemplos representativos de estos compuestos  
 preferidos citaremos los siguientes:

N<sup>1</sup>-sec-butil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dimetil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-  
 fenilendiamina,

15 N<sup>1</sup>-etil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-feni-  
 lendiamina,

N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-feni-  
 lendiamina,

20 N<sup>1</sup>-etil-N<sup>3</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-feni-  
 lendiamina,

N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-  
 fenilendiamina,

N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilen-  
 diamina,

25 N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-feni-  
 lendiamina,

N<sup>1</sup>-n-propil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-  
 fenilendiamina,

30 N<sup>1</sup>-sec-pentil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dimetil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-  
 fenilendiamina,

378033

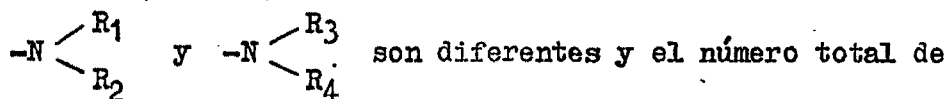
30 M



1 N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina,  
N<sup>3</sup>-(3-pentil)-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendia-  
mina,

5 N<sup>3</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina,  
N<sup>3</sup>-(1-metil-2-metoxietil)-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-  
fenilendiamina.

10 Los compuestos 6-halogenados preferidos son aque-  
llos en los que X es bromo o cloro, R<sub>1</sub> es hidrógeno, R<sub>2</sub> es-  
tá seleccionado entre hidrógeno y alquilo de 1 a 3 átomos  
de carbono y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están seleccionados cada uno de ellos  
entre hidrógeno y alquilo de 1 a 5 átomos de carbono. De  
preferencia, los compuestos son no simétricos; es decir,



átomos de carbono representados por R<sub>3</sub> + R<sub>4</sub> es alrededor de  
2 a 8.

Son ejemplos representativos de compuestos 6-halo-  
genados preferidos los siguientes:

20 N<sup>1</sup>-etil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-bromo-1,3-fenilendiami-  
na,

N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendia-  
mina,

N<sup>1</sup>-etil-N<sup>3</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-bromo-1,3-fenilendiamina,

25 N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-feni-  
lendiamina,

N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina,

N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendia-  
mina,

N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-bromo-1,3-fenilendiamina,

30 N<sup>1</sup>-sec-pentil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dimetil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-feni-  
lendiamina.

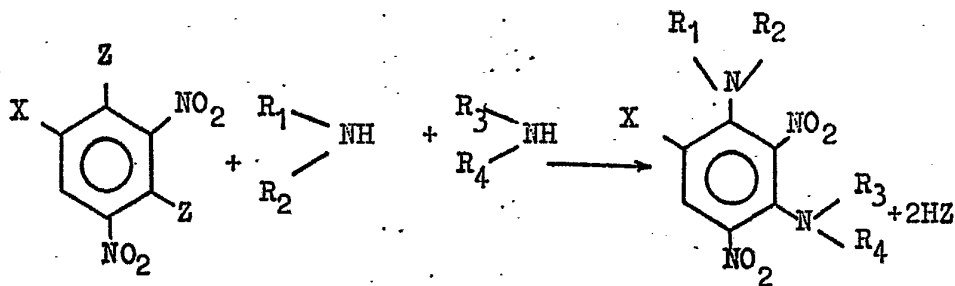


1

Los compuestos de este invento son sólidos cristalinos o líquidos de elevado punto de ebullición. En general son solo ligeramente solubles en agua y son moderadamente solubles en los disolventes orgánicos habituales como etanol, acetona, éter y benceno. Los compuestos se preparan fácilmente por reacción de una o dos aminas o amoniaco con un 2,4-dihalo-3,5-dinitrobenzotrifluoruro o 1,2,4-trihalo-3,5-dinitrobenzoceno de acuerdo con la siguiente ecuación:

5

10



15

donde Z es un halógeno reactivo como cloro o bromo y X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen el significado dado anteriormente.

20

Cuando R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales a R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, es decir, cuando el grupo amino N<sup>1</sup> sustituido es igual al grupo amino N<sup>3</sup> sustituido en el producto resultante, la reacción tiene lugar en una sola etapa utilizando por lo menos 4 moles de amina por cada mol de 2,4-dihalo-3,5-dinitrobenzotrifluoruro o de 1,2,4-trihalo-3,5-dinitrobenzoceno. Cuando R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son diferentes de R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, la reacción requiere dos etapas en cada una de las cuales se emplea una amina diferente (o amoniaco). En la primera etapa, se hacen reaccionar alrededor de 2 moles de la amina que forma el grupo N<sup>3</sup> con un mol aproximadamente del 2,4-dihalo-3,5-dinitrobenzotrifluoruro o del trihalodinitrobenzoceno. El primer átomo de

25

30

378033

30



1 halógeno reemplazado es el que se encuentra entre los gru-  
pos nitro en el anillo aromático. Esta operación se efec-  
túa ventajosamente en un disolvente no polar, por ejemplo  
5 un hidrocarburo, en el que sea insoluble el hidroháluro de  
amina y pueda ser separado por filtración. En la segunda  
etapa, se hacen reaccionar alrededor de 2 moles de la amina  
que forma el grupo N<sup>1</sup> con el compuesto monoaminado para  
formar el compuesto de 1,3-fenilendiamina sustituido asimé-  
tricamente. La segunda reacción puede tener lugar en una va-  
10 sija de reacción herméticamente cerrada, por ejemplo un tu-  
bo sellado o un autoclave, para evitar las pérdidas de ami-  
na y proporcionar un control fácil de la reacción, o a la  
presión atmosférica en presencia de un disolvente, por ejem-  
plo un alcohol, en el que la amina sea muy soluble. En el  
15 caso de las aminas de punto de ebullición más alto, no es  
necesario utilizar para la reacción una vasija sellada, si-  
no que es suficiente efectuarla en presencia de un disolven-  
te adecuado.

20 De preferencia, se emplea una temperatura de reac-  
ción comprendida aproximadamente entre 20° y 120°C, para  
obtener buenos rendimientos del producto deseado y una velo-  
cidad de reacción satisfactoria, tanto en el caso de utili-  
zar una vasija de reacción sellada como cuando las sustan-  
25 cias reaccionantes se ponen en contacto en presencia de un  
disolvente. Como subproducto se forma haluro de hidrógeno  
y, en presencia de un exceso de amina, se convierte en el  
hidroháluro de amina que puede ser separado fácilmente la-  
vando con agua o por filtración después de disolver el pro-  
ducto en un disolvente adecuado. Los productos deseados  
30

378033

30



1 pueden ser purificados por procedimientos conocidos, por ejemplo recristalización.

5 El 2,4-dihalo-3,5-dinitrobenzotrifluoruro de partida se prepara fácilmente por nitración del 2,4-dihalobenzo-  
trifluoruro con una mezcla de ácido nítrico fumante y ácido sulfúrico fumante, a una temperatura inferior a unos 80°C.

EJEMPLO 1

10 N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-bis(diethyl)-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina

15 Un tubo de reacción de vidrio, de paredes gruesas, de unos 50 ml de capacidad, se carga con 5 g (0,0163 moles) de 2,4-dicloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro, 30 ml de etanol y 20 ml de dietilamina. El tubo de reacción se sella y se calienta en un baño a 94-99°C durante 46,5 horas. A continuación, el tubo de reacción enfriado se abre y el contenido se evapora a sequedad dando un residuo sólido. El residuo se extrae con 200 ml de éter dietílico a reflujo y el hidrocloreuro de amina insoluble se separa del mismo por filtración. El extracto etéreo se evapora a sequedad y el residuo se disuelve en 40 ml de etanol al 95 % a reflujo y 10 ml de agua. Al enfriar, cristaliza el producto y se aísla por filtración, obteniendo el producto deseado (rendimiento, 30 %) en forma de sólido cristalino, que funde a 72,5-74,5°C. Después de la recristalización, el producto funde a 74-75°C.

25 Análisis: Calculado: C, 47,61; H, 5,60; N, 14,81

Encontrado: C, 47,34; H, 5,58; N, 14,64.

30



378033

EJEMPLO 2

N-(3-pentil)-3,4-dicloro-2,6-dinitroanilina

A una solución agitada de 9,338 g (0,0344 moles) de 1,2,4-tricloro-3,5-dinitrobenceno en 200 ml de ciclohexano, se añaden 6,00 g (0,0688 moles) de 3-pentilamina, a lo largo de un periodo de 15 minutos. Después de agitar a la temperatura ambiente durante 1 hora, la mezcla de reacción se calienta a la temperatura de reflujo durante 17 horas y después se evapora a sequedad bajo presión reducida. El residuo se extrae con 250 ml de ciclohexano a ebullición que después se decanta y se destila. Este residuo se recoge entonces en cloroformo, se extrae con ácido clorhídrico 3 N y después con agua, se seca sobre sulfato sódico, se filtra y se separa el cloroformo por destilación. El aceite residual se recoge en 25 ml de n-hexano, se enfría y se filtra dando 0,5 g del material de partida que no ha reaccionado. El filtrado se destila dejando 9,24 g (83,3 %) de N-(3-pentil)-3,4-dicloro-2,6-dinitroanilina en forma de aceite, que se identifica por su espectro de resonancia magnética nuclear.

N<sup>3</sup>-(3-pentil)-6-cloro-2,4-dinitro-1,3-fenilendiamina

Una mezcla de 5,00 g (0,0155 moles) de N-(3-pentil)-3,4-dicloro-2,6-dinitroanilina y 6,89 g (0,0310 moles) de una solución al 7,66 % de amoníaco en etanol absoluto se introduce en un tubo cerrado herméticamente con unos 30 ml de etanol absoluto. Después de calentar durante 72 horas a 94°C, se destila la mezcla de reacción y el residuo se tritura con 500 ml de agua. Por filtración y cristalización del sólido en etanol se obtienen 1,89 g (40,3 %) de producto crudo, p.f. 118,5-121,5°C. Este se recoge en 60 ml de ciclo-



1 hexano caliente, se filtra, se destila y el residuo se re-  
cristaliza en etanol al 95 % dando el producto deseado en  
forma de rectángulos brillantes de color naranja, p.f.  
119,3-120,6°C.

5

EJEMPLO 3N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-6-cloro-2,4-dinitro-1,3-fenilendiamina

Este compuesto se prepara de forma similar por reac-  
ción de N,N-dietil-3,4-dicloro-2,6-dinitroanilina con amo-  
niaco. El producto cristalino funde a 110-111°C.

10

EJEMPLO 4N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-6-bromo-2,4-dinitro-1,3-fenilendiamina

Este compuesto se prepara de forma similar por reac-  
ción de N,N-di-n-propil-3,4-dibromo-2,6-dinitroanilina con  
amoníaco. El producto cristalino funde a 119-120°C.

15

EJEMPLO 5N,N-di-n-propil-3-cloro-2,6-dinitro-4-trifluormetil-anilina

20

Un tubo de reacción de vidrio de paredes gruesas,  
de 50 ml aproximadamente de capacidad, se carga con 7,0 g  
(0,023 moles) de 2,4-dicloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro,  
4,64 g (0,0458 moles) de di-n-propilamina y 40 ml de etanol  
absoluto. Se sella el tubo y se calienta en un baño de acei-  
te a 94-99°C durante 98 horas. La mezcla de reacción enfria-  
da se evapora después a sequedad dando un residuo oleoso  
que se extrae con éter dietílico a ebullición. El hidroclo-  
ruro de di-n-propilamina insoluble se separa por filtración  
y se lava con éter adicional. Los filtrados etéreos combina-  
dos se evaporan dando un residuo oleoso naranja que se di-  
suelve en 100 ml de etanol absoluto y se decolora con car-  
bón activo. El etanol y los productos volátiles se separan

25

30



por evaporación bajo presión reducida dando el producto (6,77 g) en forma de aceite viscoso rojizo.

N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina

Un tubo de reacción de vidrio se carga con 4,0 g (0,0108 moles) de N,N-di-n-propil-3-cloro-2,6-dinitro-4-trifluormetil-anilina, 5,82 g (0,0237 moles) de amoniaco etanólico al 6,95 % y 35 ml de etanol. El tubo se sella y se calienta en estufa a 100°C durante 68 horas. Se enfría el contenido del tubo y el etanol se separa por evaporación. Se agrega agua al residuo sólido de color naranja para disolver el cloruro amónico y el producto insoluble se separa por filtración. El producto se disuelve en etanol al 95 % a reflujo. Al enfriar, cristalizan unas agujas de color naranja y un polvo amarillo. El polvo amarillo es identificado como 2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina y se separa por filtración del producto deseado después de extracción con hexano a ebullición. El producto deseado está disuelto en el hexano y se aísla del filtrado por evaporación del hexano. El residuo se recristaliza en etanol al 95 % dando unas agujas de color naranja, p.f. 124-125°C.

Análisis: Calculado: N, 15,99

Encontrado: N, 16,00

EJEMPLO 6

N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dimetilen-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina

Se agita durante la noche, a 35°C, una solución de 4 g (0,0108 moles) de N,N-di-n-propil-3-cloro-2,6-dinitro-4-trifluormetil-anilina y 0,93 g (0,0216 moles) de etilenimina en 50 ml de etanol absoluto. El disolvente se separa



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

por evaporación bajo presión reducida dando un residuo que se extrae con hexano a ebullición. El extracto hexánico se evapora a sequedad y el residuo se disuelve en etanol absoluto. Después de decolorar con carbón activo, el etanol y los productos volátiles se separan por evaporación bajo presión reducida dando el producto en forma de aceite ambarino viscoso, que es identificado por su espectro de resonancia magnética nuclear protónica.

EJEMPLO 7

N<sup>1</sup>-etil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dimetil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina

Se hace reaccionar N,N-dimetil-3-cloro-2,6-dinitro-4-trifluormetil-anilina con etilamina en un tubo sellado en la forma descrita en el Ejemplo 5, dando el producto deseado que funde a 51,5-52,5°C.

Como ejemplos representativos de los otros muchos compuestos que pueden ser preparados por los procedimientos generales antes descritos citaremos los siguientes:

N<sup>1</sup>-etil-N<sup>3</sup>-sec-butyl-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 92,5-94°C.

N<sup>1</sup>-sec-butyl-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dimetil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; aceite.

N<sup>1</sup>-sec-butyl-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; aceite.

N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 71,5-73,5°C.

N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 48,5-50,5°C.

N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-di-n-propil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dimetil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 39,5-40,5°C.



378033

- 1 N<sup>1</sup>-etil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 54-55,5<sup>o</sup>C.
- N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dietil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dimetil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 45-46<sup>o</sup>C.
- 5 N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 81-83<sup>o</sup>C.
- N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dimetilen-N<sup>3</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 92-93<sup>o</sup>C.
- 10 N<sup>1</sup>-propargil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; aceite.
- N<sup>1</sup>-propargil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; aceite.
- N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dietil-N<sup>3</sup>-etil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 64,5-65,5<sup>o</sup>C.
- 15 N<sup>1</sup>-propargil-N<sup>3</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 53-54<sup>o</sup>C.
- N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dimetil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 58,5-59,5<sup>o</sup>C.
- N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dimetil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 114-116<sup>o</sup>C.
- 20 N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dietil-N<sup>3</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; aceite.
- N<sup>1</sup>-etil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; aceite.
- 25 N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dimetilen-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; aceite.
- N<sup>1</sup>-propargil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dimetil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 66-67<sup>o</sup>C.
- 30 N<sup>1</sup>-(2-hidroxi-etil)-N<sup>3</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 57,5-58,5<sup>o</sup>C.

30 MAR



- 1  $N^3$ -ciclopentil- $N^3$ -metil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 87-88,5°C.
- $N^3$ -(1-metil-2-metoxietil)-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 120,5-121,5°C.
- 5  $N^3$ -(2,2-dimetoxietil)-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 137-139°C.
- $N^3$ -(3-cloropropil)-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 94-94,5°C.
- $N^3$ -(2-bromoetil)-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 149-150°C.
- 10  $N^3,N^3$ -bis(2-metoxietil)-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 93-94°C.
- $N^3$ -ciclopropil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 180-181,5°C.
- 15  $N^1$ -metil- $N^3$ -(3-pentil)-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 73,5-74,5°C.
- $N^3$ -sec-amil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 105,5-106,5°C.
- $N^1$ -metil- $N^3,N^3$ -dietilenoxi-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 201-203°C.
- 20  $N^3$ -metil- $N^3$ -etil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 89-89,5°C.
- $N^3,N^3$ -dialil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 72-73°C.
- 25  $N^1$ -metil- $N^3,N^3$ -pentameten-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 112,5-113,5°C.
- $N^3$ -(3-pentil)-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 119,5-120,5°C.
- $N^1$ -metil- $N^3$ -ciclohexil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 127,5-128,5°C.
- 30

- 15 -  
378033



- 1  $N^3$ -(2-cloroalil)-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 102-103°C.
- $N^3$ -sec-butil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 126,5-127,5°C.
- 5  $N^3, N^3$ -dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 98-99°C.
- $N^3$ -sec-amil-2,4-dinitro-6-bromo-1,3-fenilendiamina; p.f. 115-116,5°C.
- 10  $N^3$ -(1-metil-2-metiloxietil)-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina; p.f. 138,5-141°C.
- $N^1, N^3$ -bis(2-cloroalil)-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina; p.f. 99,5-100,5°C.
- $N^1, N^3$ -díciclopropil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina; p.f. 112-113°C.
- 15  $N^1, N^3$ -dialil-2,4-dinitro-6-bromo-1,3-fenilendiamina; p.f. 82,5-83,5°C.
- $N^1, N^1$ -dimetil- $N^3, N^3$ -dietil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina; p.f. 67-68°C.
- $N^1$ -etil- $N^3$ -sec-butil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina; p.f. 72,5-74°C.
- 20  $N^3, N^3$ -pentametil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina; p.f. 123,5-124,5°C.
- $N^1, N^1, N^3, N^3$ -tetra-n-propil-2,4-dinitro-6-flúor-1,3-fenilendiamina; aceite.
- 25  $N^1$ -metil- $N^3$ -sec-butil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina; p.f. 105-108°C.
- $N^3, N^3$ -di-n-propil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina; p.f. 122,5-123,5°C.
- 30  $N^1, N^1$ -dimetil- $N^3, N^3$ -dimetil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina; p.f. 77-78°C.



5780530

- 1 N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-flúor-1,3-fenilendiamina; p.f. 146-147,5°C.
- N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina; aceite.
- 5 N<sup>3</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-cloro-1,3-fenilendiamina; p.f. 124,5-125,5°C.
- N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-bromo-1,3-fenilendiamina; p.f. 107-109°C.
- N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 85-86°C.
- 10 N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 75,5-76,5°C.
- N<sup>1</sup>-sec-butil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina; p.f. 58-60°C.

15 Los compuestos de este invento son excelentes herbicidas y son especialmente útiles como herbicidas selectivos para controlar las malas hierbas en presencia de cultivos deseables, especialmente las malas hierbas herbáceas como, por ejemplo, almorejo, berros y digitaria. Muchos de los

20 compuestos de este invento pueden ser utilizados en el control de las malas hierbas en los cultivos herbáceos deseables como maíz y arroz, así como en los granos pequeños y también en los cultivos de hoja ancha como algodón y soja. Asimismo, muchos de los compuestos preferidos son eficaces

25 en el control de la avena silvestre que constituye un importante problema en los cultivos de grano pequeño como el trigo y la cebada.

Los berros y las malas hierbas afines constituyen un grave problema en el arroz y el descubrimiento de un

30



1 herbicida selectivo efectivo para este problema es un im-  
portante avance en la técnica. Este descubrimiento es sor-  
prendente e inesperado a la vista de la fitotoxicidad de  
5 otros muchos derivados amínicos aromáticos frente a los  
cultivos herbáceos como el arroz. También se ha encontra-  
do que las fenilendiaminas específicas de este invento son  
mucho menos volátiles que otras muchas aminas aromáticas  
sustituídas y se mueven mejor en el terreno, y además po-  
seen una mayor estabilidad frente a la luz ultravioleta.

10 Los compuestos pueden ser aplicados como tratamien-  
to de pre-emergencia o de post-emergencia; es decir, pue-  
den ser aplicados al terreno en el que crecerán las malas  
hierbas o pueden ser utilizados para destruir o suprimir  
el crecimiento de las malas hierbas o para destruir o  
15 impedir la emergencia de plántulas de plantas indeseables.  
Así, los compuestos pueden ser utilizados para controlar  
el crecimiento de las malas hierbas mediante la aplicación  
de una cantidad fitotóxica de uno o más de los compuestos  
activos de este invento al lugar que se desea proteger,  
20 es decir, el terreno sobre el que están creciendo o crece-  
rán las malas hierbas o sobre el follaje de las plantas  
en desarrollo. Por "malas hierbas" se entienden aquí cual-  
quier desarrollo vegetal que sea indeseable.

25 Generalmente, una aplicación del orden de 0,1 a  
25 libras de uno o más de los compuestos activos por acre  
(0,112 a 28 kg/Ha) es eficaz para controlar el crecimiento  
de las plantas. De preferencia, se emplea una proporción  
comprendida aproximadamente entre 0,25 y 5 libras por acre  
(0,28 y 5,6 kg/Ha). A estas proporciones, las malas hier-  
30 bas indeseables son destruídas o desmedradas, sin causar

30 M



1       daños apreciables a los cultivos deseables.

Los siguientes ejemplos ilustran la actividad herbicida de los compuestos típicos de este invento.

EJEMPLO 8

5       Los compuestos que han de ser probados son evaluados como herbicidas de pre-emergencia sobre una amplia clase de malas hierbas y cultivos representativos. Unos bancos de invernadero se plantan con bledo, bromo, avena silvestre, almorejo, ipomea, berros, arroz, remolacha azucarera, algodón, maíz, cebada y soja. El mismo día de la siembra, los bancos se atomizan con una solución etanólica del compuesto que ha de ser probado, en la proporción de 2 libras por acre (2,24 kg/Ha). Los bancos se mantienen en el invernadero y se riegan cuando es necesario. Veintiún días después del tratamiento, se evalúa la actividad herbicida y se clasifica en una escala de 0 a 9 en la que 0 = efecto nulo; 5 = daños importantes con ligera destrucción y 9 = destrucción completa. Se obtienen los siguientes resultados:

20

25

30

378033

30



TABLA I

1

	Compuesto (DTP=2,4-dinitro- 6-trifluormetil- 1,3-fenilendiamina	Actividad*											
		Bl	Br	As	Al	I	B	Ar	Ra	Ag	M	C	S
5	N <sup>1</sup> -etil-N <sup>3</sup> -sec-butyl-DTP	9	0	5	9	0	9	0	4	3	1	0	0
	N <sup>1</sup> -metil-N <sup>3</sup> -sec-butyl-DTP	9	1	8	9	1	9	0	4	1	4	0	1
	N <sup>1</sup> ,N <sup>1</sup> -dimetil-N <sup>3</sup> , N <sup>3</sup> -dietil-DTP	9	1	2	7	0	9	0	3	0	0	0	0
10	N <sup>1</sup> -sec-butyl-N <sup>3</sup> , N <sup>3</sup> -dimetil-DTP	9	3	8	9	1	9	0	1	0	1	1	1
	N <sup>1</sup> -sec-butyl-N <sup>3</sup> , N <sup>3</sup> -dietil-DTP	2	0	3	9	0	7	0	0	0	0	1	0
	N <sup>1</sup> ,N <sup>1</sup> -dimetilen- N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -di-n-propil-DTP	8	1	5	6	0	4	0	1	1	0	0	0

15

\*  
 Bl = bleado                      I = ipomea                      Ag = algodón  
 Br = bromo                      B = berros                      M = maíz  
 As = avena silvestre              Ar = arroz                      C = cebada  
 Al = almorejo                      Ra = remolacha azucarera      S = soja

20

EJEMPLO 9

Los compuestos que han de ser probados se evalúan como tratamiento de pre-emergencia y de post-emergencia sobre una amplia clase de malas hierbas y cultivos. Unos bancos de invernadero se siembran con las especies probadas en el Ejemplo 8 y los bancos se atomizan el mismo día de la siembra con una solución etanólica del compuesto que ha de ser probado, a razón de 2 libras por acre (2,24 kg/Ha).

25

Otra serie de bancos con las mismas plantas se trata después de que han salido las plantas y tienen alrededor

30



30 M

1 de una pulgada (2,5 cm) de altura. Estos bancos son tam-  
 bién atomizados con una solución etanólica del compuesto  
 a razón de 2 libras por acre (2,24 kg/Ha) con objeto de de-  
 5 terminar la actividad de post-emergencia. Los bancos se  
 mantienen en el invernadero y se riegan cuando es neces-  
 ario. Veintidós días después del tratamiento se evalúan los  
 bancos y se clasifican en la forma descrita en el Ejem-  
 plo 8. Se obtienen los siguientes resultados:

TABLA II

Especia de planta	Compuesto A		Compuesto B		Compuesto C	
	Pre	Post	Pre	Post	Pre	Post
Bledo	8	4	9	4	8	3
Bromo	2	2	3	0	3	2
Avena silvestre	9	3	9	3	9	3
15 Almorejo	9	8	9	8	9	5
Ipomea	0	3	4	4	0	3
Berros	9	8	9	9	9	7
Arroz	0	0	0	0	0	0
Remolacha azucarera	6	1	9	4	2	1
20 Algodón	0	6	4	4	0	3
Maíz	0	0	4	2	0	0
Cebada	0	0	1	0	0	1
Soja	0	3	3	4	0	3

25 Compuesto A = N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-  
 trifluormetil-1,3-fenilendiamina.

Compuesto B = N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-di-n-propil-2,4-dinitro-6-trifluorme-  
 til-1,3-fenilendiamina.

Compuesto C = N<sup>1</sup>-metil-N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-tri-  
 fluormetil-1,3-fenilendiamina.

30



1

EJEMPLO 10

5

Unos bancos de invernadero se plantan con bleado, digitaria, avena silvestre, almorejo gigante, sorgo, berros, arroz, cañota, algodón, maíz, cebada y soja. El mismo día de la siembra, los bancos se atomizan con una solución etanólica del compuesto que ha de ser probado, a razón de 1 libra por acre (1,12 kg/Ha). Los bancos se mantienen en el invernadero y se riegan cuando es necesario. Dieciseis días después del tratamiento se evalúan los bancos y se clasifica la actividad herbicida en la forma descrita en el Ejemplo 8. Se obtienen los siguientes resultados.

10

TABLA III

Compuesto	Actividad *											
	Bl	D	As	Al	Sg	Be	A	Ca	Ag	M	C	S
(DTP=2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-fenilendiamina)												
N <sup>1</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-DTP	4	5	1	3	3	2	0	4	1	0	0	0
N <sup>1</sup> ,N <sup>3</sup> -dialil-DTP	0	2	1	2	0	1	0	2	0	0	0	0
N <sup>1</sup> ,N <sup>3</sup> -di-n-propil-DTP	0	5	2	7	1	3	0	5	1	0	0	1
N <sup>1</sup> -etil-N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-DTP	5	6	4	8	0	8	0	5	0	0	0	0
N <sup>1</sup> -etil-N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -di-n-propil-DTP	3	5	5	7	0	6	0	5	0	0	0	0

20

25

30

\* Bl = bleado                      Sg = sorgo                      Ag = algodón  
 D = digitaria                      Be = berros                      M = maíz  
 As = avena silvestre              A = arroz                      C = cebada  
 Al = almorejo                      Ca = cañota                      S = soja

372033



EJEMPLO 11

Unos bancos de invernadero se plantan con soja, abutilón, avena y mijo. El mismo día de la siembra, los bancos son atomizados con una solución etanólica del compuesto a ensayar, a razón de 5 libras por acre (5,6 kg/Ha). Los bancos se mantienen en el invernadero y se riegan cuando es necesario. De 19 a 21 días después del tratamiento, se examinan los bancos y se clasifica la actividad herbicida en las plantas en la forma descrita en el Ejemplo 8. Se obtienen los siguientes resultados.

TABLA IV

	Compuesto	Actividad*			
		S	Ab	A	Mi
	(DTP = 2,4-dinitro-6-trifluorometil-1,3-fenilendiamina)				
15	N <sup>1</sup> N <sup>1</sup> -dimetilen-N <sup>3</sup> -sec-butil-DTP	0	1	3	9
	N <sup>1</sup> ,N <sup>1</sup> -dimetilen-N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-DTP	0	0	1	9
	N <sup>1</sup> -propargil-N <sup>3</sup> -sec-butil-DTP	0	2	3	8
	N <sup>1</sup> -propargil-N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-DTP	2	3	5	9
	N <sup>1</sup> -propargil-N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -di-n-propil-DTP	1	1	6	9
20	N <sup>3</sup> -ciclopentil-N <sup>3</sup> -metil-DTP	0	4	5	9
	N <sup>3</sup> -alil-DTP	2	4	4	9
	N <sup>3</sup> -(3-cloropropil)-DTP	0	4	3	9
	N <sup>3</sup> -(2-cloroalil)-DTP	0	3	2	9
	N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -bis(2-metoxietil)-DTP	4	5	6	9
25	N <sup>3</sup> -(1-metil-2-metoxietil)-DTP	4	5	9	9
	N <sup>3</sup> -(2-bromoetil)-DTP	0	2	0	8
	N <sup>3</sup> -isobutil-DTP	2	8	5	9
	N <sup>3</sup> -sec-amil-DTP	4	8	9	9
	N <sup>3</sup> -(3-pentil)-DTP	4	7	8	9
30	N <sup>3</sup> -sec-butil-DTP	4	7	8	9



TABLA IV (continuación)

Compuesto	Actividad*			
	<u>S</u>	<u>Ab</u>	<u>A</u>	<u>Mi</u>
(DTP = 2,4-dinitro-6-trifluorometil-1,3-fenilendiamina)				
N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-DTP	5	7	8	9
N <sup>1</sup> -metil-N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -pentameten-DTP	0	0	2	9
N <sup>1</sup> -metil-N <sup>3</sup> -(3-pentil)-DTP	3	6	5	9
N <sup>1</sup> ,N <sup>1</sup> -dietil-DTP	3	4	8	9
N <sup>1</sup> -sec-butil-DTP	3	4	9	9
N <sup>1</sup> -(2-hidroxietil)-N <sup>3</sup> -sec-butil-DTP	0	0	4	9

\* S = soja

A = avena

Ab = abutilón

Mi = mijo

EJEMPLO 12

También se prueban varios compuestos 6-halogenados siguiendo el procedimiento del Ejemplo 11. Se obtienen los siguientes resultados.

1

5

10

15

20

25

30

30 MA



1

TABLA V

	Compuesto	Actividad*			
		S	Ab	A	Mi
	(DPD = 2,4-dinitro-1,3-fenilendiamina)				
5	N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-6-bromo-DED	3	8	3	9
	N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -di-n-propil-6-cloro-DED	1	4	2	9
	N <sup>1</sup> -metil-N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-6-cloro-DED	0	0	2	9
	N <sup>1</sup> -etil-N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-6-cloro-DED	0	0	1	9
	N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -di-n-propil-6-bromo-DED	2	5	3	9
	N <sup>3</sup> -sec-butil-6-cloro-DED	2	3	1	9
10	N <sup>1</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-6-bromo-DED	0	0	0	4
	N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-6-cloro-DED	0	3	3	9
	N <sup>1</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-6-cloro-DED	2	0	2	6
	N <sup>3</sup> -(3-pentil)-6-cloro-DED	2	5	6	9
	N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -pentametilen-6-cloro-DED	0	0	2	7
15	N <sup>3</sup> -(1-metil-2-metoxietil)-6-cloro-DED	2	4	2	9
	N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -di-n-propil-6-flúor-DED	2	5	8	9
	N <sup>3</sup> -sec-amil-6-bromo-DED	0	3	2	9
	N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -dimetil-6-bromo-DED	0	0	0	8
20	N <sup>3</sup> -etil-6-bromo-DED	0	0	0	9
	N <sup>3</sup> -isopropil-6-bromo-DED	1	4	0	9
	N <sup>1</sup> -metil-N <sup>3</sup> -sec-butil-6-cloro-DED	3	5	3	9

\*

25

S = soja

A = avena

Ab = abutilón

Mi = mijo

30

378033



EJEMPLO 13

1 La N<sup>3</sup>-(1-metil-2-metoxietil)-2,4-dinitro-6-trifluor-  
 metil-1,3-fenilendiamina es especialmente útil para contro-  
 5 lar las malas hierbas en el maíz y el algodón. Por ejemplo,  
 se aplica una solución etanólica del compuesto al terreno,  
 a razón de 0,25 libras por acre (0,28 kg/Ha) y después se  
 incorpora mezclándolo en un banco de invernadero. El mismo  
 día se siembra almorejo, avena silvestre, mijo, berros,  
 10 digitaria, bleado, abutilón y maíz en el suelo mezclado tra-  
 tado. Los bancos se mantienen en el invernadero y se rie-  
 gan cuando es necesario. Catorce días después del tratamien-  
 to, se examinan los bancos y se clasifica la actividad her-  
 bicida en las plantas, en la forma descrita en el Ejemplo 8.  
 Se obtienen los siguientes resultados.

TABLA VI

<u>Especie de planta</u>	<u>Clasificación de la actividad</u>
Almorejo	8
Avena silvestre	8
Mijo	9
Berros	9
Digitaria	9
Bledo	9
Abutilón	5
Maíz	0
Algodón	0

25 Como sobre la superficie que ha de ser tratada, se  
 ha de distribuir uniformemente una cantidad relativamente  
 pequeña de una o más de las 2,4-dinitro-1,3-fenilendiaminas  
 30 activas, los compuestos se formulan preferiblemente con los



30

1 vehículos herbicidas convencionales, ya sean líquidos o  
sólidos. Así, los compuestos pueden ser impregnados sobre  
un vehículo sólido pulverulento o mezclados con el mismo,  
5 por ejemplo cal, talco, arcilla, bentonita, cloruro cálcico,  
vermiculita, carbonato cálcico y similares. Alternati-  
vamente, los compuestos pueden ser disueltos o suspendidos  
en un vehículo líquido como agua, queroseno, alcoholes,  
aceite diesel, xileno, benceno, glicoles, cetonas y simila-  
res. De preferencia se incluye un agente tensoactivo para  
10 favorecer la dispersión, la emulsificación y la cubrición.  
El agente tensoactivo puede ser iónico o no iónico y puede  
ser un líquido o un sólido. El uso del término "agente ten-  
soactivo" incluye compuestos comúnmente denominados agentes  
humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes.  
15 Los agentes tensoactivos típicos son los alquilarilsulfona-  
tos, los sulfatos de alcoholes grasos, sal sódica de ácido  
naftalensulfónico, alquilaril-poliéster-alcoholes, compues-  
tos de amonio cuaternario de cadena larga, sales sódicas de  
ácidos alquilsulfónicos derivados del petróleo, monolaurato  
20 de polioxietilensorbitano y similares. Estos agentes dis-  
persantes y humectantes son vendidos bajo numerosas marcas  
comerciales y pueden ser compuestos puros, mezclas de com-  
puestos del mismo grupo general o mezclas de compuestos de  
diferentes clases. Los agentes tensoactivos también pueden  
25 ser incluidos en las composiciones que contienen un vehícu-  
lo inerte sólido.

También se preparan composiciones concentradas que  
contienen el agente activo, que pueden ser posteriormente  
diluídas, por ejemplo con agua, a la concentración deseada  
30 para su aplicación a las plantas y al terreno. Las ventajas



1 de estos concentrados residen en que son preparados por el  
fabricante en forma tal que el usuario solo tiene que mez-  
clarlos con un vehículo localmente disponible, de prefe-  
rencia agua, reduciendo con ello al mínimo los gastos de  
5 transporte al mismo tiempo que proporciona un producto que  
puede ser utilizado con un mínimo de equipo y trabajo. Es-  
tos concentrados pueden contener desde 5 a 99 % en peso,  
aproximadamente, de una o más de las 2,4-dinitro-1,3-feni-  
lendiaminas activas junto con un vehículo o diluyente, que  
10 puede ser un líquido o un sólido. Pueden utilizarse vehí-  
culos líquidos que sean miscibles con el agente activo u  
otros líquidos en los que el compuesto pueda ser suspendido  
o dispersado. También se incluye generalmente un agente  
tensoactivo para facilitar la dilución o dispersión en agua.  
15 No obstante, el propio agente tensoactivo puede constituir  
el vehículo en estos concentrados.

Las composiciones herbicidas pueden contener otros  
auxiliares beneficiosos, como humectantes, aceites y agen-  
tes de contacto. Asimismo, también pueden incluirse en la  
20 formulación otros herbicidas como boratos de sodio, clora-  
to sódico, ácidos clorofenoxiacéticos, uracilos y ureas  
sustituídos, triazinas, bencimidazoles, carbamatos, anilidas,  
amidas, y ácidos haloalcanoícos.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar  
25 la preparación de composiciones herbicidas adecuadas de  
este invento.

378033



1

EJEMPLO 14

N <sup>1</sup> -propargil-N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -dimetil-2,4-dinitro-6-trifluor-	
metil-1,3-fenilendiamina (en polvo)	5 %
Arcilla granulada	95 %

5

Puede prepararse una formulación granulada mezclando en seco los constituyentes anteriores hasta que se han mezclado uniformemente, en un mezclador rotatorio. Entonces se pulveriza sobre la mezcla una fina lluvia de agua, mientras se voltea, para adherir el compuesto a la arcilla. A continuación el material se seca al aire mientras se está volteando para dar una formulación granular que puede ser aplicada al terreno o a la vegetación a mano o mediante un esparcidor mecánico.

10

EJEMPLO 15

15

N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -di-n-propil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-1,3-	
fenilendiamina	85 %
Arcilla bentonita	14 %
Laurilsulfato sódico tensoactivo	1 %

20

Puede prepararse una formulación en polvo mojable micronizando la 2,4-dinitro-1,3-fenilendiamina y mezclándola uniformemente con arcilla bentonita en polvo y laurilsulfato sódico en polvo. El polvo mojable puede ser agregado al agua o a un aceite hidrocarbonado y agitado mecánicamente para garantizar una dispersión uniforme que puede ser atomizada con el equipo convencional sobre el suelo o la vegetación.

25

30



1

EJEMPLO 16

N <sup>1</sup> -etil-N <sup>3</sup> ,N <sup>3</sup> -dietil-2,4-dinitro-6-trifluormetil-	
1,3-fenilendiamina	25 %
Condensado de óxido y sulfonato aromático, tenso-	
activo	5 %
Xileno	70 %

5

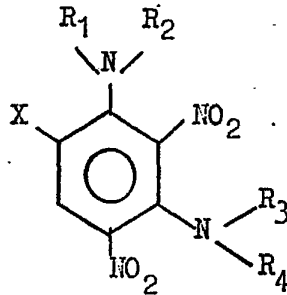
10

La 2,4-dinitro-1,3-fenilendiamina se disuelve en xileno para formar una solución concentrada. Después se disuelve el agente emulsionante y se obtiene una formulación líquida de un concentrado emulsionable. El concentrado emulsionable puede ser agregado al agua para diluirlo hasta la concentración deseada y después atomizado con el equipo convencional sobre el terreno o la vegetación.

15

Los nuevos compuestos de este invento pueden ser representados por la fórmula:

20



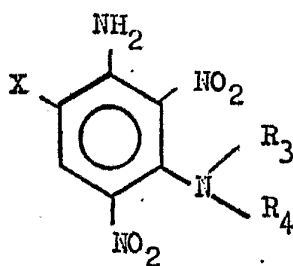
25

donde X es halógeno o trifluormetilo y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están seleccionados cada uno de ellos entre hidrógeno, alquilo, alquenilo y alquinilo, siendo por lo menos uno de dichos grupos R un grupo hidrocarburo o bien R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub>-R<sub>4</sub> representan un grupo alquileo que contiene alrededor de 2 a 6 átomos de carbono en la cadena, con la condición de que cuando X es halógeno, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno.

30

Cuando X es halógeno, una clase especialmente preferida de compuestos puede ser ilustrada por la fórmula

1



5

donde X es bromo o cloro y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están seleccionados cada uno de ellos entre hidrógeno y alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, siendo el número total de átomos de carbono representados por R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> de 3 a 8.

10

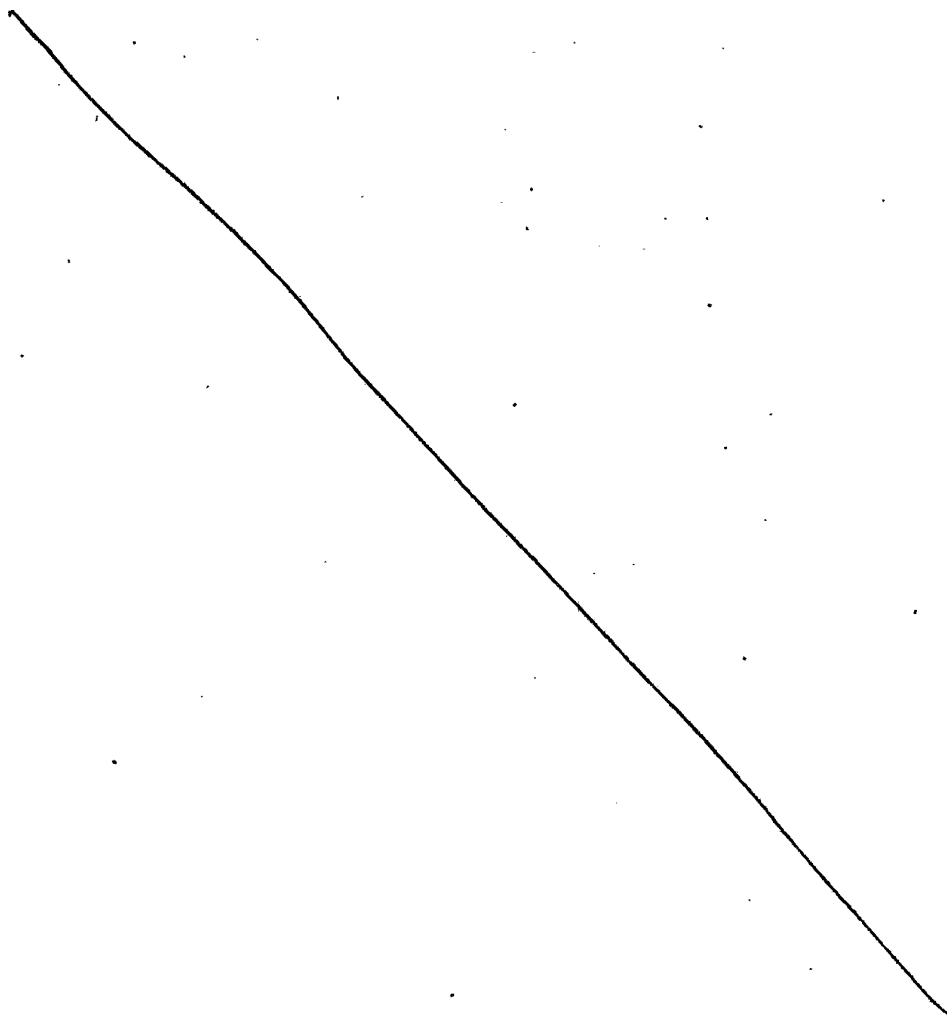
En resumen, la Patente de Invención que se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:

15

20

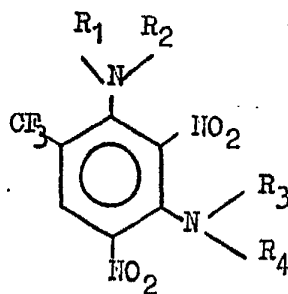
25

30



REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de un compuesto herbicida de fórmula



que consiste en hacer reaccionar un 2,4-dihalo-3,5-dinitrobenzotrifluoruro con 2 moles como mínimo de una amina de fórmula  $\text{NH} \begin{matrix} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{R}_2 \end{matrix}$  y  $\text{NH} \begin{matrix} \diagup \text{R}_3 \\ \diagdown \text{R}_4 \end{matrix}$ , donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están seleccionados cada uno de ellos entre hidrógeno, alquilo, alquenoilo y alquinilo, siendo por lo menos uno de dichos radicales R un grupo hidrocarburo o bien R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub>-R<sub>4</sub> representan un grupo alquileno conteniendo aproximadamente de 2 a 6 átomos de carbono en la cadena.

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que  $\text{NH} \begin{matrix} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{R}_2 \end{matrix}$  y  $\text{NH} \begin{matrix} \diagup \text{R}_3 \\ \diagdown \text{R}_4 \end{matrix}$  son iguales y la reacción tiene lugar en una sola etapa.

3. Un método según la Reivindicación 1, en el que  $\text{NH} \begin{matrix} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{R}_2 \end{matrix}$  y  $\text{NH} \begin{matrix} \diagup \text{R}_3 \\ \diagdown \text{R}_4 \end{matrix}$  son diferentes y  $\text{NH} \begin{matrix} \diagup \text{R}_3 \\ \diagdown \text{R}_4 \end{matrix}$  se hace reaccionar primero con dicho 2,4-dihalo-3,4-dinitrobenzotrifluoruro para producir el compuesto monoamínico que después se hace reaccionar con  $\text{NH} \begin{matrix} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{R}_2 \end{matrix}$  para producir dicho compuesto herbicida.



9 MAR 1970

1

4. Un método según la Reivindicación 2, en el que se emplean 4 moles de  $\text{NH} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  y  $\text{NH} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ .

5

5. Un método según la reivindicación 3, en el que se emplean 2 moles de  $\text{NH} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \end{matrix}$  y 2 moles de  $\text{NH} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ .

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita "UN METODO DE PRODUCCION DE UN COMPUESTO HERBICIDA".

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y dos páginas mecanografiadas.

Madrid 30 de Marzo 1970

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15

20

25

30