

410943

Int. Cl.²: C07C/A01N.

- 5 NOV. 1975

CONCEDIDA

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ISHIHARA SANGYO KAISHA Ltd., de nacionalidad japonesa.

RESIDENCIA: Nº 11-1, Edobori Kamidori 1-chome. Nishi-ku, Osaka-shi, Japón.

Inventores: 1º Ryohei Takahashi; 2º Kanichi Fujikawa; 3º Isao Yokomichi ; 4º Tadaaki Toki ; 5º Shinzo Someya

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE DIFENILETERES".

Patente japonesa nº 10.367 del 27-1-72.
Prioridad: Patente japonesa n.º 47.322 del 13-5-72.
Patente japonesa nº 76.944 del 2-8-72.

1 La presente memoria descriptiva tiene como fin la
declaración del objeto sobre el que ha de recaer el privilegio de explota-
ción industrial y comercial, exclusivo en el territorio nacional, de una
Patente de Invención de acuerdo con la vigente Legislación sobre Propiedad
5 Industrial que, como el enunciado indica, se trata de "PROCEDIMIENTO DE OB-
TENCION DE DIFENILETERES".

 Se conoce el uso de herbicidas del tipo difenileter
tales como 2,4-dicloro-4'-nitrodifenileter, 2,4,6-tricloro-4'-nitrodifenil-
eter. Se ha considerado que en general estos tipos de herbicidas son más
10 efectivos cuando se usan en campos húmedos que en campos de secano y tra-
tando con el abono que los tallos y las hojas.

 Nosotros hemos buscado compuestos nuevos del tipo
difenileter que tengan excelentes propiedades herbicidas y hemos encontra-
do que herbicidas conteniendo el compuesto que se citará como ingrediente
15 activo tienen un efecto marcadamente herbicida en comparación con los her-
bicidas ya conocidos del tipo difenileter.

(1) El herbicida muestra una señalada inhibición al cre-
cimiento de la hierba de patio tratando su abono, tallos y hojas.

(2) El herbicida muestra gran efecto herbicida con el
20 espliego Slenedr, cizaña de hoja ancha y otras malas hierbas.

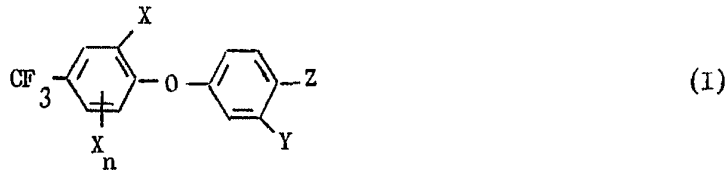
(3) El herbicida muestra un señalado control selectivo
en el crecimiento de las plantas gramíneas.

(4) El herbicida se puede aplicar en baja concentración
tanto en un campo encharcado como en uno de secano.

25 Es un objeto del presente invento el proporcionar
un proceso para preparar un herbicida que tenga unos efectos herbicidas
como los indicados anteriormente.

 Ello se puede conseguir con un herbicida que conten-
ga, al menos, un elemento activo de fórmula:

30

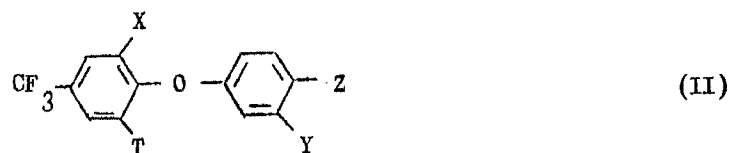


5 en la que X representa un átomo de halógeno; n representa 0-3; Y representa un átomo de halógeno o hidrógeno, o alquil inferior C₁₋₈ alcoxi, alcoxialcoxi inferior, alquenciloxi inferior, alquenciloxi inferior, alquil mercapto inferior, amino, alquilamino inferior, dialquilamino inferior, acetilamino, alilamino, hidroxilo o grupo (2-dimetilamino) etoxi; y Z representa un grupo nitro, un átomo de halógeno o un grupo ciano.

10

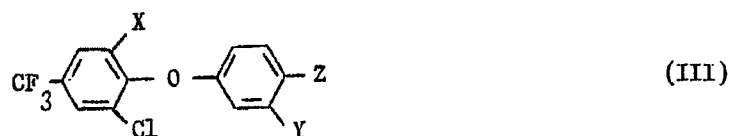
Los típicos ingredientes activos son los siguientes:

- 15 (1) 2-cloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter.
 (2) 2-cloro-4-trifluorometil-3'-C₁₋₄ alcoxi-4'-nitrodifenileter.
 (3) 2-cloro-4-trifluorometil-4'-nitro (o halo o ciano) difenileter, teniendo la fórmula:



25 en la que X representa un átomo de halógeno; T representa un átomo de halógeno o hidrógeno; Y representa un átomo de hidrógeno o de halógeno, o alquil inferior o un grupo alcoxi inferior; y Z representa un átomo de halógeno o un grupo nitro o un grupo ciano.

- (4) 2-halo-4-trifluorometil-4'-nitro (o halo)-difenileter, teniendo la fórmula:



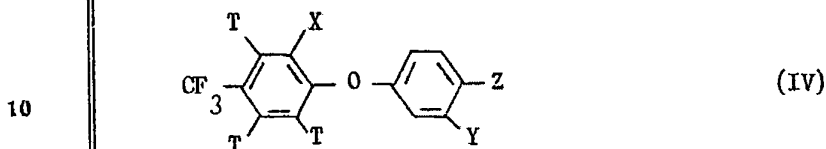
- 4 -

1 en la que X representa un átomo de hidrógeno o halógeno;

Y representa C₁₋₄ dialquilamino, C₁₋₄ alquilamino, C₁₋₄ alquil-
 mercapto, amino, acetilamino, alilamino, 2-dimetilamino etoxi, metoxieto-
 xi, etoxietoxi, n-octiloxi, aliloxi, 2-propiniloxi grupo hidroxilo; y

5 Z representa un grupo nitro o un átomo de halógeno.

(5) 2-halo-4-trifluorometil-4'-nitro (o halo)-di-
 fenileter, teniendo la fórmula:



en la que X representa un átomo de halógeno;

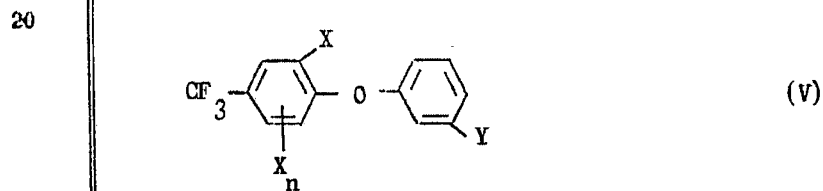
T representa un átomo de halógeno o hidrógeno;

15 Y representa un átomo de hidrógeno, alquil inferior, o grupo
 alcoxi inferior;

Z representa un grupo nitro o un átomo de halógeno.

Los ingredientes activos de este invento pueden
 prepararse por el siguiente proceso.

2-halo-4-trifluorometil-difenileter, teniendo la fórmula:

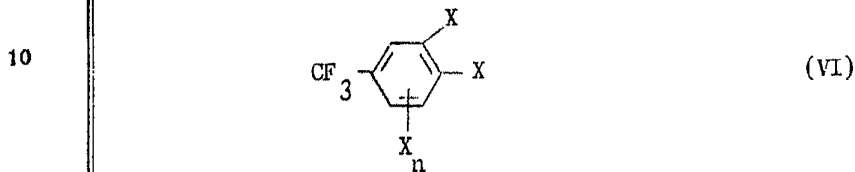


25 en la que X, n e Y ya han sido definidos en (I),

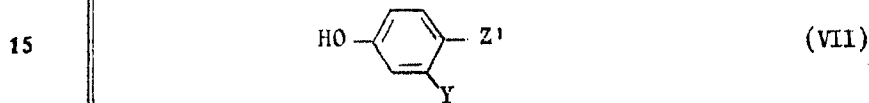
reacciona con un agente nitrante o halogenante para subsistir la posición
 4'- por un grupo o un átomo de halógeno, formándose así el compuesto (1).

Además, los compuestos sustituidos 4'-ciano (I) se
 pueden obtener reduciendo los correspondientes compuestos para obtener los
 compuestos amino, los cuales son diazotizados, sometiendo el resultado a
 30 las reacciones de Sand Meyer o de Gutterman.

1 También se pueden obtener el 3'-sustituído 4'-nitro
 (I) cuya 3'-posición es C₁₋₈ alcoxi, alcoxi inferior, alquenciloxi inferior
 alquiniloxi inferior, alilamino o etoxi (2-dimetilamino) produciendo una
 5 reacción de sustitución de halógeno en presencia de alcali entre compues-
 tos correspondientes 3'-halógeno 4'-nitro y respectivamente C₁₋₈ alcohol,
 alcohol alcoxi inferior, alquencilalcohol inferior, alquinilalcohol infe-
 rior, alquilmerscapto inferior, alquilamina inferior, dialquilamina o (2-
 dimetilamino) etanol, 2-halo-4-trifluorometil benceno, teniendo la fórmula



con un fenol de fórmula:



en las que X, n e Y ya han sido definidos en (I) y Z' es hidrógeno o un
 átomo de halógeno o un grupo ciano, en presencia de compuestos alcanilos.

20 El compuesto usado para dicha reacción puede ser un
 hidróxido de metal alcali, o un carbonato tal como hidróxido sódico, carbo-
 nato sódico, carbonato potásico, etc.

En dicha reacción del compuesto (VI) con el compues-
 to (VII) es preferible añadir un disolvente polar no protónico y un catali-
 zador de tipo Cu.

25 El disolvente puede ser dimetilsulfóxido, dimetil-
 formamida, dimetilacetamina, N-metil-pirrolidona, hexametil fosforamida o
 sulfolana.

30 El catalizador de tipo Cu puede ser un polvo cobri-
 zo, una mezcla de zinc cobrizo, cloruro cúprico, cloruro cuproso, óxido cú-
 prico, óxido cuproso, sulfato cúprico, bromuro cúprico, etc.

- 0 -

1 La reacción puede ser suavemente realizada, en general, a una temperatura mayor de 100°C.

Cuando la temperatura de la reacción es demasiado alta, se originan reacciones desventajosas o se colorea el producto.

5 De acuerdo con lo anterior, es preferible reaccionarlos entre los 130 a los 200°C, especialmente de 140 a 180°C.

Se ilustran ejemplos de la preparación de ciertos ingredientes activos.

PREPARACION 1.

10 2,6,4'-tricloro-4-trifluorometil-3'-metoxidifenileter

Se han colocado 3'4 g. (0'01 mol) de 2,6-dicloro-4-trifluorometil-3'-metoxidifenileter en 50 ml. en cuatro frascos de cuello, equipados con un agitador, un embudo que vierte gotas, un termómetro y un condensador, unos 20 ml. de ácido acético helado para disolver el difenileter se han añadido.

15 Y entonces, se añade gota a gota 8'4 g. de 10% de solución de ácido acético conteniendo cloro. Se calienta el frasco a una temperatura de alrededor de 40°C y se reacciona el contenido durante dos horas agitándolo. Después de la reacción, se pone el contenido del frasco dentro de un cubilete lleno de una cantidad suficiente de agua, se extrae con éter y la efusión se lava con agua y se seca con cloruro de calcio durante una noche. Después del secado, la efusión se filtra y lo filtrado se condensa y se destila bajo una presión reducida para obtener 3'0 g. del material requerido teniendo de 156 a 158°C/4 mmHg. de punto de ebullición.

25 PREPARACION 2.

2-cloro-4-trifluorometil-3'-metil-4'-nitrodifenileter

30 Se coloca 2'9 g. (0'01 mol) de 2-cloro-4-trifluorometil-3'-metil-difenileter en 50 ml. en cuatro frascos de cuello de la Preparación 1, y se añaden para disolver el difenileter 10 ml. de ácido acético helado.

1 El frasco fué enfriado por debajo de los 10°C, y se
añade vertiendo gota a gota una mezcla de ácido de 0'7 gramos de ácido ní
trico concentrado y 4 gramos de ácido sulfúrico concentrado. El frasco se
mantiene sobre los 30°C y se reaccionan los contenidos por agitación. Des
5 pués de la reacción, se coloca el contenido del frasco dentro de un cubile
te lleno de una cantidad suficiente de agua y entonces se extrae con éter
y la efusión se lava con agua y se seca con cloruro de calcio durante una
noche. Después del secado, la efusión se filtra y lo filtrado se condensa
y destila bajo una presión reducida para obtener 1'5 gramos del producto
10 requerido teniendo de 167 a 168°C/1 mmHg. de punto de ebullición.

PREPARACION 3.

2-bromo-4-trifluorometil-4'-cianodifenileter

Se coloca 2'8 g. (0'01 mol.) de 2-amino-4-trifluoro
metil-4'-ciano difenileter en 50 ml. en cuatro frascos de cuello de la Pre
15 paración 1, y se añaden 25 ml. de ácido acético helado para disolver el di
fenileter. Se añade 3'5 ml. (0'02 mol) de 47% de ácido hidrobromico, y el
frasco se enfría por debajo de los 0°C, se añade gota a gota 7 g. (0'01
mol) de 10% de solución acuosa de nitrito de sodio y 3'6 g. (0'02 mol) de
bromuro de potasio.

20 El frasco se calienta poco a poco y se añade una
cantidad suficiente de polvo de cobre para reaccionar a 50°C durante 30
minutos para generar gas nitrogeno. Después de la reacción, se coloca el
contenido del frasco dentro de un cubilete lleno de una cantidad suficien
te de agua y se extrae con éter. La efusión se lava con agua y se seca con
25 cloruro de calcio durante una noche. Después del secado, la efusión se
filtra y lo filtrado se concentra y destila bajo una presión reducida para
obtener 1'4 g. del producto requerido, teniendo 135 - 139°C/1 mmHg. de pun
to de ebullición.

PREPARACION 4.

30 2-cloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter

- 8 -

1 Se coloca 5 g. (0'018 mol) de 2-cloro-4-trifluoro-
metil difenileter dentro de 50 ml. en cuatro frascos de cuello equipado
con un agitador, un embudo que vierte el líquido gota a gota, un termómetro
y un condensador en un baño y se añaden 30 ml. de ácido acético helado
5 para disolver el difenileter.

Se añade gota a gota una mezcla de ácido de 1'8 g.
(0'02 mol) de 70% de ácido nítrico y 15 ml. de ácido sulfúrico concentrado
al contenido, a una temperatura de 20 a 25°C a través del embudo durante
30 minutos. El frasco se calienta a la misma temperatura durante 2 horas.
10 La terminación de la operación se confirma por una cromatografía de gas.
Los productos de la reacción se colocan dentro de un cubilete conteniendo
alrededor de 100 ml. de agua y el precipitado cristal se recrystaliza con
etanol para obtener 3'5 g. del objeto, producto que tiene su punto de fusión
de 65 a 66°C.

15 PREPARACION 5.

2-cloro-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter

Se coloca 6 g. (0'02 mol) de 2-cloro-4-trifluorometil-3'-metoxidifenileter en los 100 ml. en cuatro frascos de cuello equipados con un agitador, un embudo que vierte el líquido gota a gota, un termómetro y un condensador en un baño helado. Se añaden 30 ml. de anhídrido acético para disolver el difenileter. El producto de reacción preparado al mezclar 20 ml. de anhídrido acético con 2'0 g. (0'022 mol) de 70% de ácido nítrico por debajo de los 10°C fué agregado gota a gota a 0-5°C desde el embudo durante 15 minutos, y luego el contenido del frasco se mantuvo a dicha temperatura durante 30 minutos con agitación.
25

Después de confirmar el punto final de la reacción por medio de una cromatografía de gas, el producto de reacción fué colocado en un coedcor llenado con alrededor de 100 ml. de agua. Los cristales amarillo pálido precipitados fueron lavados con agua y recrystalizados con metanol para obtener 5'5 g. del producto obteniendo 104-105°C de punto de
30

1 fusión.

De acuerdo con el proceso similar, lo siguiente pudo ser producido: 2-cloro-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-nitrodifenileter. (m.p. 78-79°C);

5 2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-propoxi-4'-nitrodifenileter (b.p. 200-202°C/5 mmHg.);

2-cloro-4-trifluorometil-3'-iso-propoxi-4'-nitrodifenileter (b.p. 158-161°C/3 mmHg.); y

10 2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-butoxi-4'-nitrodifenileter (b.p. 195-197°C/2 mmHg.).

PREPARACION 6.

2-cloro-4-trifluorometil-3'-metilamino-4'-nitrodifenileter

Fueron colocados 5 g. (0'014 moles) de 2,3'-dicloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter, 50 ml. de piridina, 3'58 g. de bicarbonato de sodio y 1'7 g. (0'025 moles) de metilamina hidrocbloruro en frascos de 100 ml. de la Preparación 5, y el frasco fué mantenido a una temperatura de reflujo y la mezcla reaccionó durante 20 horas removiéndola. Después de la reacción, el contenido del frasco fué vertido en un co-
cedor llenado con una cantidad apropiada de agua y el producto resultante
fué extraído con cloroformo. La fase de cloroformo fué lavada con agua,
ácido hidrocblórico y agua, y después fué secada con cloruro de calcio.

El disolvente fué eliminado para obtener un producto cristalino, el cual fué recristalizado de etanol para obtener 3'2 g. del compuesto teniendo un punto de fusión de 102-105°C.

25 PREPARACION 7.

2-cloro-4-trifluorometil-3'-aliloxi-4'-nitrodifenileter

Fueron colocados 2'0 g. (0'006 moles) de 2,3'-dicloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter, 1'32 g. (0'023 moles) de alilalcohol, 10 ml. de dioxano y 0'4 g. de hidróxido de potasio en el frasco de
50 ml. de la Preparación 1. El frasco fué calentado a 40-60°C y la mezcla

- 10 -

1 reaccionó durante 6 horas removiéndola. Después de la reacción, el contenido del frasco fué vertido dentro de un cocedor llenado con una cantidad apropiada de agua.

5 El producto resultante fué extraído con éter. La fase de éter fué lavada con agua, ácido hidroclicóric y agua, y fué secada con cloruro de calcio y el disolvente fué eliminado para obtener un producto cristalino, el cual fué recristalizado de etanol para obtener 1'2 g. del compuesto, teniendo el punto de fusión a 55-60°C.

PREPARACION 8.

10 2,6-dicloro-4-trifluorometil-3'-iso-propilmercapto-4'-nitrodifenileter

Fué colocado 4 g. (0'01 moles) de 2,6,3'-tricloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter dentro del frasco de 50 ml. de la Preparación 1, y 20 ml. de dioxano fueron agregados para disolver el difenileter. Se agregó a ello 1'6 g. (0'02 moles) de iso-propilmercaptano y 1'4 g. de hidróxido de potasio, y el frasco fué mantenido a la temperatura de reflujo y la mezcla reaccionó durante 2 horas removiéndola. Después de la reacción, el contenido fué vertido a un cocedor llenado con una cantidad apropiada de agua.

20 El producto resultante fué extraído con cloroformo. La fase de cloroformo fué lavada con agua y fué secada con cloruro de calcio y el disolvente fué eliminado para obtener 3'2 g. del compuesto teniendo el punto de ebullición de 194-206°C/5 mmHg.

PREPARACION 9.

25 2,3,5,6-tetrafluoruro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter

Fueron colocados 2'3 g. de hidróxido de potasio, 4 g. de fenol y 10 ml. de agua dentro del frasco de 50 ml. de la Preparación 1, y la mezcla fué calentada para eliminar el agua y para formar fenolato de potasio.

30 La temperatura del frasco fué disminuída a la temperatura ambiente y 20 g. de dioxano fueron agregados a ella para disolver

- 11 -

1 el fenolato de potasio.

Fueron agregados a ello 8 g. (0'034 moles) de 2,3,4,5,6-pentafluoruro- α, α, α -trifluorometil benceno y la temperatura del frasco fué mantenida alrededor de 50°C y la mezcla reaccionó durante 5 ho-
 5 ras removiéndola. Después de la reacción, fué enfriada y el contenido del frasco fué vertido dentro de un cocedor llenado con una cantidad apropiada de agua, y el compuesto resultante fué extraído con benceno y la fase del benceno fué lavada con agua y fué secada con sulfato de sodio anhidrico. Después de secada, fué filtrada y el filtrado fué condensado y el residuo
 10 fué destilado en vacío para obtener 2,3,5,6-tetrafluoruro-4-trifluorometil difenileter, teniendo un punto de ebullición de 90-120°C/2 mmHg.

3'1 g. (0'01 moles) del anterior difenileter fué di-
 suelto en 30 ml. de anhídrido acético, a lo cual se agregó gota a gota una
 mezcla ácida de 0'7 g. de ácido nítrico concentrado y 1'0 de ácido sulfúri-
 15 co concentrado removiéndolo y la temperatura del frasco fué aumentada a 50°C y la reacción fué llevada a cabo durante 2 horas removiendó con la reacción después y antes de enfriar. El contenido del frasco fué colocado en un cocedor llenado con una cantidad apropiada de agua, extraído con ben-
 20 ceno y el extracto fué lavado con agua y secado con sulfato de sodio anhí- drido. Después de secar, el extracto fué filtrado y el filtrado condensado y el residuo fué destilado al vacío para obtener 3'2 g. del compuesto que tiene el punto de ebullición de 170-175°C/4 mmHg.

PREPARACION 10.

2,6-dicloro-3,5-difluor-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter

25 Se colocó 3'4 g. (0'01 moles) de 2,6-dicloro-3,5- difluor-4-trifluorometil-3'-metoxidifenileter dentro del frasco de la pri- mera preparación y 20 ml. de anhídrido acético fueron agregados para disol- ver el difenileter. Cuatro gramos de una mezcla de la misma cantidad de ácido nítrico concentrado y anhídrido acético fueron agregados gota a gota
 30 a la solución. Como se trata de una reacción isotérmica, la temperatura del

- 12 -

1 frasco fué enfriada a 30°C y luego la temperatura del frasco fué mantenida a 50°C y la mezcla reaccionó durante 3 horas removiéndola.

Después de la reacción, el contenido del frasco fué enfriado y fué vertido en un cecedor llenado con una cantidad apropiada de agua, el compuesto resultante fué extraído con benceno y la fase benceno
5 fué lavada con agua y después secada con sulfato de sodio anhidrido. Después del secado fué filtrada y el filtrado fué condensado y el residuo fué destilado al vacío para obtener 2'3 g. de compuesto, el compuesto cristalino teniendo el punto de fusión de 149-153°C.

10 PREPARACION 11.

2,4'-dicloro-3,5,6-trifluorometil-3'-etoxidifenileter

Se colocó 3'7 g. (0'01 moles) de 2-cloro-3,5,6-trifluor-4-trifluorometil-3'-etoxidifenileter dentro del frasco de la primera preparación y 20 ml. de ácido acético fueron agregados a ello para disolver el difenileter. Veinte mililitros de ácido acético conteniendo 1'4
15 gramos de cloruro fueron agregados gota a gota a ello removiendo. Después de la adición, la temperatura del frasco fué mantenida a 50°C y la mezcla reaccionó durante 4 horas.

Después de la reacción, el producto resultante fué tratado de acuerdo con la novena preparación para obtener 4'2 g. del compuesto, teniendo el punto de ebullición de 140-144°C/3 mmHg.

Los ingredientes activos típicos de los herbicidas de este invento y las propiedades físicas de él son expuestas en la Tabla I. Los ingredientes activos son preparados con los procesos antes mencio-
25

TABLA I

Nº de ingredientes activos	Difenileter Ingrediente activo	Propiedades físicas
1	2-cloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter	m. p. 65-66°C

30

- 13 -

	Nº de ingredientes activos	Difenileter Ingrediente activo	Propiedades físicas
1	2	2-cloro-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter	m. p. 104-105°C
5	3	2-cloro-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-nitrodifenileter	m. p. 78-79°C
	4	2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-propoxi-4'-nitrodifenileter	b. p. 200-202°C/5 mmHg
10	5	2-cloro-4-trifluorometil-3'-i-propoxi-4'-nitrodifenileter	b. p. 158-161°C/3 mmHg
	6	2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-butoxi-4'-nitrodifenileter	b. p. 195-197°C/2 mmHg
	7	2,4'-dicloro-4-trifluorometil-difenileter	b. p. 129-132°C/4'8 mmHg
15	8	2-cloro-4-trifluorometil-4'-bromodifenileter	b. p. 151.5-152°C/3'2 mmHg
	9	2,4'-dicloro-4-trifluorometil-3'-metoxidifenileter	m. p. 98-106°C
20	10	2,4'-dicloro-4-trifluorometil-3'-etoxidifenileter	b. p. 157-158°C/3 mmHg
	11	2,4'-dicloro-4-trifluorometil-3'-n-propoxidifenileter	b. p. 159-160°C/3 mmHg
	12	2,4'-dicloro-4-trifluorometil-3'-n-butoxidifenileter	b. p. 162-164°C/3 mmHg
25	13	2-cloro-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-bromodifenileter	b. p. 161-162°C/2'6 mmHg
	14	2-cloro-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-bromodifenileter	b. p. 168-169°C/3 mmHg
30	15	2-cloro-4-trifluorometil-3'-metil-4'-nitrodifenileter	b. p. 167-168°C/1 mmHg

- 14 -

	Nº de ingredientes activos	Difenileter Ingrediente activo	Propiedades físicas
1	16	2,3'-dicloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter	b.p. 170-172°C/1'3 mmHg
5	17	2,4'-dicloro-4-trifluorometil-3'-metildifenileter	b.p. 135-137°C/1 mmHg
	18	2,3',4'-tricloro-4-trifluorometil-difenileter	b.p. 147°C/0'6 mmHg
10	19	2-cloro-4-trifluorometil-4'-cianodifenileter	b.p. 133-137°C/1 mmHg
	20	2-cloro-4-trifluorometil-3'-metil-4'-cianodifenileter	b.p. 171-175°C/1'5 mmHg
	21	2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-propoxi-4'-cianodifenileter	b.p. 173-175°C/1 mmHg
15	22	2-cloro-4-trifluorometil-3'-etil-4'-nitrodifenileter	b.p. 151-153°C/2'3 mmHg
	23	2-cloro-4-trifluorometil-3'-tert-butil-4'-nitrodifenileter	b.p. 150-152°C/2'3 mmHg
20	24	2-bromo-4-trifluorometil-4'-clorodifenileter	b.p. 108-111°C/1 mmHg
	25	2-bromo-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-clorodifenileter	b.p. 137-140°C/0'5 mmHg
	26	2-bromo-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-clorodifenileter	b.p. 145-155°C/2 mmHg
25	27	2-bromo-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter	m.p. 70-73°C
	28	2-bromo-4-trifluorometil-3'-metil-4'-nitrodifenileter	b.p. 160-170°C/0'8 mmHg
30	29	2-bromo-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter	b.p. 175-179°C/0'4 mmHg

- 15 -

1	Nº de ingredientes activos	Difenileter Ingrediente activo	Propiedades físicas
5	30	2-bromo-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-nitrodifenileter	b.p. 172-183°C/1'5 mmHg
5	31	2-bromo-4-trifluorometil-4'-cianodifenileter	b.p. 135-139°C/1 mmHg
10	32	2-fluor-4-trifluorometil-3'-metil-4'-nitrodifenileter	m.p. 141-156°C
10	33	2-fluor-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter	b.p. 175-184°C/3 mmHg
15	34	2-iodo-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-nitrodifenileter	b.p. 242-246°C/2 mmHg
15	35	2-iodo-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-bromodifenileter	b.p. 215-220°C/3'5 mmHg
20	36	2,6-dicloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter	b.p. 162-164°C/5 mmHg
20	37	2,6,4'-tricloro-4-trifluorometildifenileter	b.p. 132-134°C/5'6 mmHg
25	38	2,6-dicloro-4-trifluorometil-3'-metil-4'-nitrodifenileter	b.p. 165-167°C/5'3 mmHg
25	39	2,6,4'-tricloro-4-trifluorometil-3'-metoxidifenileter	b.p. 156-158°C/4 mmHg
25	40	2,6-dicloro-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-bromodifenileter	b.p. 170-173°C/3 mmHg
30	41	2,6-dicloro-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter	b.p. 182-191°C/3 mmHg
30	42	2,6-dicloro-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-bromodifenileter	b.p. 179-183°C/3'5 mmHg
30	43	2,6-dicloro-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-nitrodifenileter	b.p. 197-201°C/4 mmHg

- 16 -

1

5

10

15

20

25

30

Nº de Ingrediente activo	Difenileter ingrediente activo	Propiedades físicas
44	2-cloro-4-trifluorometil-6-fluor-4'-nitrodifenileter	b.p. 184-192°C/5 mmHg
45	2-cloro-4-trifluorometil-6-fluor-3'-metil-4'-nitrodifenileter	b.p. 175-184°C/4 mmHg
46	2-cloro-4-trifluorometil-3'-amino-4'-nitrodifenileter	m.p. 77-80°C
47	2-cloro-4-trifluorometil-3'-metilamino-4'-nitrodifenileter	m.p. 102-105°C
48	2-cloro-4-trifluorometil-3'-etilamino-4'-nitrodifenileter	b.p. 185-200°C/2'5 mmHg
49	2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-propilamino-4'-nitrodifenileter	b.p. 175-185°C/3 mmHg
50	2-cloro-4-trifluorometil-3'-isopropilamino-4'-nitrodifenileter	b.p. 175-186°C/2 mmHg
51	2-cloro-4-trifluorometil-3'-dimetilamino-4'-nitrodifenileter	b.p. 179-180°C/2 mmHg
52	2-cloro-4-trifluorometil-3'-dietilamino-4'-nitrodifenileter	b.p. 187-189°C/2 mmHg
53	2-cloro-4-trifluorometil-3'-dietilamino-4'-clorodifenileter	b.p. 165-175°C/4 mmHg
54	2-cloro-4-trifluorometil-3'-di-n-propilamino-4'-nitrodifenileter	b.p. 173-178°C/2'5 mmHg
55	2-cloro-4-trifluorometil-3'-alilamino-4'-nitrodifenileter	b.p. 190-200°C/2'5 mmHg
56	2-cloro-4-trifluorometil-3'-acetilamino-4'-nitrodifenileter	m.p. 120-122°C
57	2-cloro-4-trifluorometil-3'-isopropilmercapto-4'-nitrodifenileter	b.p. 191-204°C/3 mmHg

- 17 -

	Nº de Ingredientes activos	Difenileter Ingrediente activo	Propiedades físicas
1	58	2-cloro-4-trifluorometil-3'-sec-butylmercapto-4'-nitrodifenileter	b.p. 175-186°C/2 mmHg
5	59	2-cloro-4-trifluorometil-3'-metoxietoxi-4'-nitrodifenileter	b.p. 146-153°C/5 mmHg
	60	2-cloro-4-trifluorometil-3'-etoxietoxi-4'-nitrodifenileter	b.p. 168-170°C/5 mmHg
10	61	2-cloro-4-trifluorometil-3'-aliloxi-4'-nitrodifenileter	m.p. 55-60°C
	62	2-cloro-5-trifluorometil-3'-(2-propinil) oxi-4'-nitrodifenil-éter	b.p. 178-185°C/4 mmHg
15	63	2-cloro-4-trifluorometil-3'-hidroxi-4'-nitrodifenileter	b.p. 143-162°C/2 mmHg
	64	2,6-dicloro-4-trifluorometil-3'-etilamino-4'-nitrodifenileter	m.p. 117-120°C
	65	2,6-dicloro-4-trifluorometil-3'-iso-propilmercapto-4'-nitrodifenileter	b.p. 194-206°C/5 mmHg
20	66	2-cloro-4-trifluorometil-3'-(2-dimetilamino) etoxi-4'-nitrodifenileter	Líquida a temperatura ambiente N ; 1.5535
	67	2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-octiloxi-4'-nitrodifenileter	b.p. 210-217°C/2 mmHg
25	68	2,3,5,6,4'-pentacloro-4-trifluorometil-3'-metoxidifenileter	b.p. 168-172°C/3 mmHg
	69	2,6,4'-tricloro-3,5-difluor-4-trifluorometildifenileter	b.p. 160-175°C/4 mmHg
30	70	2,6,4'-tricloro-3,5-difluor-4-trifluorometil-3'-metildifenil-éter	b.p. 170-185°C/4 mmHg

- 18 -

	Nº de Ingredientes activos	Difenileter Ingrediente activo	Propiedades físicas
1	71	2,6,4'-tricloro-3,5-difluor-4-trifluorometil-3'-metoxidifenil-éter	b.p. 161-164°C/2'5 mmHg
5	72	2,4'-dicloro-3,5,6-trifluor-4-trifluorometildifenileter	b.p. 129-134°C/3 mmHg
	73	2,4'-dicloro-3,5,6-trifluor-4-trifluorometil-3'-metil-difenil-éter	b.p. 129-136°C/4 mmHg
10	74	2,4'-dicloro-3,5,6-trifluor-4-trifluorometil-3'-metoxidifenil-éter	b.p. 138-140°C/3 mmHg
	75	2,4'-dicloro-3,5,6-trifluoro-4-trifluorometil-3'-etoxidifenil-eter	b.p. 140-144°C/3 mmHg
	76	2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluorometil-4'-clorodifenileter	b.p. 106-111°C/3 mmHg
15	77	2,3,6,4'-tetracloruro-4-trifluorometil-difenileter	m.p. 58-61°C
	78	2,3,5,6-tetracloro-4-trifluorometil-3'-metil-4'-nitrodifenil-eter	b.p. 189-192°C/3 mmHg
20	79	2,3,5,6-tetracloro-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenil-eter	b.p. 210-215°C/2 mmHg
	80	2,6-dicloro-3,5-difluor-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter	m.p. 149-153°C
	81	2-cloro-3,5,6-trifluor-4-trifluorometil-4'-nitrodifenil-eter	b.p. 180-185°C/6 mmHg
25	82	2-cloro-3,5,6-trifluor-4-trifluorometil-3'-metil-4'-nitrodifenileter	m.p. 103-107°C
	83	2-cloro-3,5,6-trifluor-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter	m.p. 137-143°C
30	84	2-cloro-3,5,6-trifluor-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-nitrodifenil-eter	b.p. 173-175°C/3 mmHg

	Nº de Ingredientes activos	Difenileter Ingrediente activo	Propiedades físicas
1	85	2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter	b. p. 170-175°C/4 mmHg
5	86	2,3,6-trifluor-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter	m. p. 102-111°C
	87	2,3,6-tricloro-4-trifluorometil-3'-metil-4'-nitrodifenileter	m. p. 62-70°C
10	88	2,3,6-tricloro-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter	m. p. 127-133°C
	89	2-cloro-4-trifluorometil-3',4'-difluor-difenileter	b. p. 127-122°C/5 mmHg
	90	2,6-dicloro-4-trifluorometil-3'-bromo-4'-nitro-difenileter	b. p. 172-175°C/2 mmHg
15	91	2,6-dibromo-4-trifluorometil-3'-metil-4'-nitrodifenileter	b. p. 189-197°C/0'9 mmHg
	92	2-cloro-4-trifluorometil-3'-β-metaliloxi-4'-nitrodifenileter	b. p. 168-177°C/5 mmHg
20	93	2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-pentiloxi-4'-nitrodifenileter	b. p. 198-204°C/2 mmHg
	94	2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-hexiloxi-4'-nitrodifenileter	b. p. 205-209°C/2 mmHg
	95	2-cloro-4-trifluorometil-3'-sec-hexiloci-4'-nitrodifenileter	b. p. 204-211°C/3 mmHg
25	96	2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-heptiloxi-4'-nitrodifenileter	b. p. 206-212°C/2 mmHg

Los ingredientes activos nombrados arriba en la Tabla I son todos componentes nuevos, y los más deseables componentes son los ingredientes activos n.ºs. 1, 2, 3, 15, 41, 43, 59, etc., como se dedu-

- 20 -

1 cirá de los experimentos mencionados a continuación.

EXPERIMENTO 1

Cada recipiente de 1/10.000 áreas fué llenado con tierra y fué supersaturado con agua.

5 Una cantidad específica de semilla de hierba de patio comestible secada al aire fué sembrada en el recipiente y cubierta con tierra. Cuando la hierba de patio apareció sobre la tierra, se vertió agua en cada recipiente a una profundidad de 3 cm. y luego una dispersión acuosa de un ingrediente activo de este invento se vertió dentro del recipiente.

10 Catorce días después de dicho tratamiento, cada hierba superviviente fué secada al aire y pesada.

Los resultados son mostrados en porcentaje por peso de hierba superviviente de semilla tratada, en contra de la no tratada y son indicados como "Grado de Crecimiento".

15 TABLA II

(Area = 100 m²)

Ingrediente Activo	GRADO DE CRECIMIENTO					
	Cantidad de Ingrediente activo (g/área)					
20 2-cloro-4-trifluor-metil-4'-nitrodifenileter	20	10	5	2'5	2'5/2	2'5/4
	0	0	0	0	0	0

EXPERIMENTO 2

Cada recipiente de 1/3.000 áreas fué llenado con abono y supersaturado con agua.

25 Se colocó semilla de cizaña de hoja ancha, tales como Monochoria, Toothcup y Slenedr en sus respectivos recipientes en un espesor de alrededor de 5 mm.

Se vertió agua en el recipiente hasta una profundidad de 3 cm.

30 Después de que las hierbas emergieron, una dispersión

- 21 -

1 acuosa de cada ingrediente activo de este invento fué dispersada en las hierbas. Catorce días después de dicho tratamiento, se observó cada hierba superviviente de Slenedr espliego y la cizaña de hojas anchas.

Los resultados son mostrados en la Tabla III.

5 En la Tabla, el grado de control de crecimiento es ex plicado bajo los siguientes símbolos:

5: Se encuentra supresión completa de crecimiento.

4: Una notable supresión de crecimiento es encontrada.

10 3: Una supresión de crecimiento clara, comparada con las no tratadas, es encontrada.

2: Una ligera supresión de crecimiento es encontrada.

1: La misma condición que con los casos no tratados.

TABLA III

15

Ingrediente Activo	Cantidad de ingrediente activo, (g/área)	GRADO DE CONTROL DE CRECIMIENTO	
		Cizaña de hoja ancha	Maleza SLENEDR
20 2-cloro-4-trifluor- metil-4'-nitrodife- nileter	25	5	5
	12'5	5	5

EXPERIMENTO 3

25 Cada recipiente de 1/900 áreas fué llenado con tierra y el número predeterminado de semillas de trigo, zanahoria, rábano, tomate, berzas, berzas chinas y hierba de patio comestible fueron sembradas en los recipientes y fueron cubiertas con tierra conteniendo semillas de cizaña silvestre, tales como hierba de patio silvestre, hierba de prado, etc.

30 Tres días después de haberlas sembrado, una cantidad

1 específica de aspersión acuosa por cada ingrediente fué dispersada en el suelo. Después de 10 días de dicha dispersión, la condición de crecimiento de cada una de las plantas y hierbas fué observado.

Los resultados son mostrados en la Tabla V.

5

TABLA IV

Ingrediente activo: 2-cloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter
(Area = 100 m²)

Plantas y cizañas	GRADO DE CONTROL DE CRECIMIENTO	
	Cantidad de ingrediente activo. (g/área)	
	10	5
Trigo	4	4
Zanahoria	4	3
Rábano	4	4
15 Tomate	4-5	3-4
Berza	4	4
Berza china	4	4
Hierba de patio comestible	4	4
Hierba de patio silvestre	5	5
20 Repollo de pantano	5	5
Hierba de prado	5	5
Wavy bittercress	5	5

25

Los otros ingredientes activos muestran resultados similares, respectivamente.

EXPERIMENTO 4

30

Cada recipiente de 1/5.000 áreas fué llenado con tierra y un número predeterminado de semillas y de hierbas de patio comestible fueron sembradas y fueron cubiertas con tierra.

Cuando la hierba de patio llegó al estado de tres ho-

- 23 -

1 jas, la cantidad específica de una dispersión acuosa de cada ingrediente
 fué esparcida en los tallos y en las hojas. Después de dicha fase, la con-
 dición de crecimiento de la hierba de patio fué observada.

Los resultados son mostrados en la Tabla V.

5

TABLA V

(Area = 100 m²)

Ingrediente Activo	Cantidad de ingrediente activo. (g/área)	Grado de Control de Crecimiento
2-cloro-4-trifluorometil-	10	5
4'-nitrodifenileter	5	5

10

EXPERIMENTO 5

El método del experimento 1 fué repetido usando los
 siguientes ingredientes activos.

15

Los resultados son mostrados en la Tabla VI.

TABLA VI

(Area = 100 m²)

Ingrediente Activo	GRADO DE CRECIMIENTO					
	Cantidad de Ingrediente Activo. (g/área)					
	20	10	5	5/2	5/4	5/8
2-cloro-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter	0	0	0	0	0	0
2-cloro-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-nitrodifenileter	0	0	0	0	0	0
2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-propoxi-4'-nitrodifenileter	0	0	0	0	0	0
2-cloro-4-trifluorometil-3'-iso-propoxi-4' nitrodifenileter	0	0	0	0	0	0

20

25

30

- 24 -

(Area = 100 m²)

1

Ingrediente Activo	GRADO DE CRECIMIENTO					
	Cantidad de Ingrediente Activo (g/área)					
	20	10	5	5/2	5/4	5/8
2-cloro-4-trifluorometil- 3'-n-butoxi-4'-nitro- difenileter	0	0	0	0	0	0

5

EXPERIMENTO 6

10

De acuerdo con el experimento 1, excepto agua, los demás ingredientes fueron vertidos a una profundidad de 4 cm. en la etapa de dos hojas, y 18 días después de dicho tratamiento se hizo la prueba.

Los resultados son mostrados en la Tabla VII.

TABLA VII(Area = 100 m²)

15

Ingrediente Activo	GRADO DE CRECIMIENTO		
	Cantidad de Ingrediente Activo (g/área)		
	10	5	5/2
2-cloro-4-trifluorometil- 3'-metoxi-4'-nitrodifenil- eter	0	0	0
2-cloro-4-trifluorometil- 3'-etoxi-4'-nitrodifenil- eter	0	0	0
2-cloro-4-trifluorometil- 3'-n-propoxi-4'-nitrodifenil- eter	0	0	0
2-cloro-4-trifluorometil- 3'-n-butoxi-4'-nitrodifenil- eter	0	0	0

20

25

30

- 25 -

1 EXPERIMENTO 7

El método del experimento 2 fué repetido usando los siguientes ingredientes activos. Los resultados son mostrados en la Tabla VIII.

5

TABLA VIII(área = 100 m²)

Ingrediente Activo	Cizaña	Grado de Control de Crecimiento. Cantidad de Ingrediente Activo (g/área)				
		25	25/2	25/4	25/8	25/16
10 2-cloro-4-trifluor- metil-3'-metoxi-4'- nitrodifenileter	Hoja ancha	5	5	5	5	5
	Slenedr	5	5	5	5	5
2-cloro-4-trifluor- metil-3'-etoxi-4'- nitrodifenileter	Hoja ancha	5	5	5	5	5
	Slenedr	5	5	5	5	5
15 2-cloro-4-trifluor- metil-3'-n-propoxi- 4'-nitrodifenileter	Hoja ancha	5	5	5	5	5
	Slenedr	5	5	5	5	5
2-cloro-4-trifluor- metil-3'-n-butoxi- 4'-nitrodifenileter	Hoja ancha	5	5	5	5	5
	Slenedr	5	5	5	5	5

20

EXPERIMENTO 8

El método del experimento 3 fué repetido excepto usando los siguientes ingredientes activos.

Los resultados son mostrados en la Tabla IX.

25

TABLA IX(Area = 100 m²)

Ingrediente Activo	Cantidad de ingre- diente activo.	GRADO DE CONTROL DE CRECIMIENTO						
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
2-cloro-4-trifluor- metil-3'-metoxi-4'- nitrodifenileter	10	5	5	5	5	5	5	5
	5	4	5	5	5	5	5	5

30

- 26 -

1

Ingrediente Activo	Cantidad de ingrediente activo.	GRADO DE CONTROL DE CRECIMIENTO						
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
2-cloro-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-nitrodifenileter	10	5	5	5	5	5	5	5
5	5	4-5	5	5	5	5	5	5

10

- (1) Hierba de patio comestible (6) Especies poligonales
 (2) Hierba de patio silvestre (7) Gran hierba amarga
 (3) Repollo de pantano
 (4) Hierba de prado
 (5) Berro amargo

EXPERIMENTO 9

15

El método del experimento 4 fué repetido usando los ingredientes activos tal como siguen. Los resultados fueron observados en la Tabla X.

TABLA X(Area = 100 m²)

20

Ingredientes Activos	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de Control de Crecimiento
2-cloro-4-trifluorometil-3'-metoxi-4'-nitrodifenil-eter	10 5 5/2	5 5 4-5
25 2-cloro-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-nitrodifenil-eter	10 5 5/2	5 5 5
2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-propoxi-4'-nitrodifenil-eter	10 5 5/2	5 5 5
30 2-cloro-4-trifluorometil-3'-n-butoxi-4'-nitrodifenileter	10 5 5/2	5 5 4

- 27 -

1 EXPERIMENTO 10

El método del experimento 1 fué repetido excepto usando los siguientes ingredientes activos. Los resultados son mostrados en la Tabla XI.

5 Los ingredientes activos usados fueron mostrados por el número de ingredientes activos de la Tabla I.

TABLA XI(Area = 100 m²)

Nº de Prueba	Ingrediente Activo Nº	Grado de Crecimiento(%)		
		Cantidad de Ingrediente Activo 20 (g/área)	1C (g/área)	
	1	7	12	18
	2	8	12	24
	3	9	10	25
15	4	10	0	0
	5	11	8	12
	6	12	33	27
	7	13	0	2
	8	14	0	0
20	9	15	0	0
	10	16	0	0
	11	17	0	0
	12	18	0	4
	13	19	0	0
25	14	22	0	0
	15	24	16	20
	16	25	0	0
	17	26	0	1
30	18	28	0	0

- 28 -

(Area = 100 m²)

1	Nº de Prueba	Ingrediente Activo Nº	Grado de Crecimiento (%)	
			Cantidad de Ingrediente Activo 20 (g/área)	10 (g/área)
5	19	29	0	0
	20	31	0	0
	21	36	0	0
	22	37	0	0
	23	38	0	0
10	24	39	0	0
	25	40	0	0
	26	41	0	0
	27	42	4	7
	28	43	0	0
15	29	46	0	0
	30	47	0	0
	31	48	0	0
	32	49	0	0
	33	50	0	0
20	34	51	0	0
	35	52	0	0
	36	53	8	20
	37	54	0	0
	38	55	0	0
25	39	56	0	0
	40	57	0	0
	41	58	0	0
	42	59	0	0
	43	60	0	0
30	44	61	0	0

- 29 -

(Area = 100m²)

1	Nº de Prueba	Ingrediente Activo Nº	Grado de Crecimiento (%)	
			Cantidad de Ingrediente Activo (g/área)	10 (g/área)
5	45	62	0	0
	46	63	0	0
	47	64	0	0
	48	65	0	0
	49	66	0	0
10	50	67	0	0
	51	68	16	23
	52	69	0	0
	53	70	0	7
	54	71	0	0
15	55	72	0	0
	56	73	0	13
	57	74	0	0
	58	75	0	0
	59	76	0	0
20	60	77	5	0
	61	78	18	31
	62	79	0	0
	63	80	0	0
	64	81	0	0
25	65	82	0	0
	66	83	0	0
	67	84	0	0
	68	85	0	0
	69	86	0	0
30	70	87	0	0

- 30 -

(Area = 100 m²)

1	Nº de Prueba	Ingrediente Activo Nº	Grado de Crecimiento (%)		
			Cantidad de Ingrediente Activo		
			20 (g/área)	10 (g/área)	
5	71	88	0	0	
	72	89	0	0	
	73	90	0	0	
	74	91	0	0	
	75	92	0	0	
	10	76	93	0	0
		77	94	0	0
		78	95	0	0
		79	96	0	0
15	80	(referencia) 2-cloro-4-trifluor- metil-3'-metoxi- difenileter	73	85	
	81	(referencia) 2,2'-dicloro-4- trifluorometil- difenileter	71	82	
20	82	(referencia) 2-bromo-4-trifluor- metil-3'-metoxi- difenileter	65	94	
25	83	(referencia) 2-cloro-4-trifluor- metil-2'-metil- difenileter	85	97	
	84	(referencia) 2,6-dicloro-4- trifluorometil- difenileter	75	92	
30					

- 31 -

1 EXPERIMENTO 11

El método del experimento 6 es repetido excepto usando los ingredientes activos.

Los resultados son mostrados en la Tabla XII.

5

TABLA XII(Area = 100 m²)

Nº de Prueba	Nº de Ingrediente Activo	Grado de Crecimiento (%)			
		Cantidad de ingrediente activo (g/área)			
		20	10	5	
10	1	14	0	0	
	2	15	0	0	
	3	17	0	7	
	4	19	0	0	
	5	22	3	16	
15	6	25	1	1	
	7	28	0	0	
	8	29	0	0	
	9	31	0	0	
	10	39	2	16	
20	11	41	0	0	
	12	43	0	0	
	13	47	0	0	0
	14	48	0	0	0
	15	49	0	0	0
25	16	50	0	0	0
	17	51	0	0	0
	18	52	0	0	0
	19	54	0	5	20
30	20	55	0	0	0

- 32 -

(Area = 100 m²)

1	Nº de Prueba	Nº de Ingrediente Activo	Grado de Crecimiento (%)		
			Cantidad de Ingrediente Activo (g/área)		
			20	10	5
5	21	59	0	0	0
	22	60	0	0	0
	23	61	0	0	0
	24	62	0	0	0
	25	63	0	0	6
10	26	72	11	18	
	27	74	0	0	
	28	75	7	20	
	29	84	0	0	
	30	85	0	0	
15	31	88	6	12	
	32	90	0	8	
	33	91	5	12	
	34	(referencia) 2,4,6-tricloro-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter	88	97	
20	35	(referencia) 2-trifluorometil-4-cloro-3'-metoxi-4'-nitrodifenileter	100	100	

EXPERIMENTO 12

25 El método del experimento 2 fué repetido excepto usando los siguientes ingredientes activos.

Los resultados son mostrados en la Tabla XIII.

TABLA XIII

30 Cizaña de hoja ancha BL
Espliego Slenedr SL

- 33 -

1	Nº de Ingrediente Activo	Cizaña	Grado de Control de Crecimiento			
			Cantidad de Ingrediente Activo (g/área)			
			25	25/2	25/4	25/8
			(Área = 100 m ²)			
5	36	BL SL	5 5	5 5	5 5	5 4
	41	BL SL	5 5	5 5	4 5	3 5
10	47	BL SL	5 5	5 5	5 5	
	48	BL SL	5 5	5 5	5 5	
15	51	BL SL	5 5	5 5	5 5	
	52	BL SL	5 5	5 5	5 5	
	55	BL SL	5 5	5 5	5 5	
20	66	BL SL	5 5	5 4	5 3	
	82	BL SL	5 5	5 4	5 4	
25	83	BL SL	5 5	5 4	5 4	
	84	BL SL	5 5	5 5	5 4	
30						

- 34 -

1

Nº de Ingrediente Activo	Cizaña	Grado de Control de Crecimiento			
		Cantidad de Ingrediente Activo (g/área)			
		25	25/2	25/4	25/8
5	85	BL	5	5	5
		SL	5	5	5
10	88	BL	5	5	5
		SL	5	3	3
15	92	BL	5	5	5
		SL	5	5	5
20	93	BL	5	5	5
		SL	5	5	5
25	94	BL	5	5	5
		SL	5	5	5
30	95	BL	5	5	5
		SL	5	5	5
	96	BL	5	5	5
		SL	5	5	5

EXPERIMENTO 13

El método del experimento 6 fué repetido excepto sembrando semillas de arroz y hierba de patio comestible secada al aire, y en el punto de 1'5 de hoja de la hierba de patio fué vertida agua y el ingrediente activo fué esparcido.

Los resultados son mostrados en la Tabla XIV.

- 35 -

TABLA XIV

(Area = 100 m²)

Nº de Prueba	Nº de Ingrediente Activo	Cantidad de ingrediente activo. (g/área)	Grado de Crecimiento (%)	
			Arroz	Planta Hierba patio
1	19	20	80	0
		10	100	0
2	25	20	100	0
		10	100	4
3	28	20	100	0
		10	100	0
4	31	20	100	0
		10	100	0
5	38	20	67	0
		10	100	0
6	39	20	70	0
		10	70	0
7	80	20	100	0
		10	100	2
8	81	20	100	0
		10	100	0
9	82	20	100	0
		10	100	0
10	83	20	100	0
		10	100	0
11	85	20	84	0
		10	82	0

EXPERIMENTO 14

El método del experimento 3 fué repetido excepto usando los siguientes ingredientes activos.

Los resultados son mostrados en la Tabla XV.

- 36 -

TABLA XV

(1)-(7) son definidos en el experimento 8. (Area = 100 m²)

Nº de Prueba	Ingrediente Activo	Cantidad de ingrediente activo. (g/área)	Grado de Control de Crecimiento						
			(1)	(2)	Cizaña			(6)	(7)
			(3)	(4)	(5)	(6)	(7)		
1	10	100	4-5	5	5	4-5	5	5	5
		50	4-5	5	5	4-5	5	5	5
2	13	100	5	5	5	5	5	5	5
		50	4	4-5	5	4	5	5	5
3	14	100	4-5	5	5	5	5	5	5
		50	4	4-5	5	4	5	5	5
4	15	100	5	5	5	5	5	5	5
		50	5	5	5	5	5	5	5
5	18	100	4	4-5	5	4-5	5	5	5
		50	3-4	4	4	4	5	5	5
6	19	100	5	5	5	5	5	5	5
		50	5	5	5	5	5	5	5
7	25	100	4-5	4-5	5	4-5	5	5	5
		50	3-4	4	4	4	5	5	5
8	28	100	5	5	5	5	5	5	5
		50	4	4-5	5	4	5	5	5
9	29	100	5	5	5	5	5	5	5
		50	5	5	5	5	5	5	5
10	37	100	5	5	5	5	5	5	5
		50	4	4-5	5	4	5	5	5
11	38	100	5	5	5	5	5	5	5
		50	5	5	5	5	5	5	5
12	39	100	4-5	5	5	5	5	5	5
		50	4	5	5	4-5	5	5	5

- 37 -

(Area = 100 m²)

1	Nº de Prueba	Ingrediente Activo	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de Control de Crecimiento						
				(1)	(2)	(3)	Cizaña		(6)	(7)
				(4)	(5)	(6)	(7)			
5	13	40	100	4-5	5	5	4-5	5	5	5
			50	3-4	4	5	4	5	5	4-5
	14	41	100	4-5	5	5	4-5	5	5	5
			50	3-4	4	5	4	5	5	4-5
	15	43	100	4-5	5	5	5	5	5	5
			50	4-5	5	5	4-5	5	5	5
10	16	47	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	5	5	5	5	5	5	5
	17	48	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	5	5	5	5	5	5	5
15	18	49	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	5	5	5	5	5	5	5
	19	50	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	5	5	5	5	5	5	5
	20	51	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	5	5	5	5	5	5	5
20	21	52	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	5	5	5	5	5	5	5
	22	54	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	4-5	5	5	5	5	5	5
25	23	55	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	4-5	5	5	5	5	5	5
	24	58	100	3-4	5	5	5	5	5	5
			50	3-4	5	5	5	5	5	5
30	25	59	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	5	5	5	5	5	5	5

- 38 -

(Area = 100 m²)

1	Nº de Prueba	Ingrediente Activo	Cantidad de ingrediente activo. (g/área)	Grado de Control de Crecimiento						
				(1)	(2)	(3)	Cizaña (4)	(5)	(6)	(7)
5	26	60	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	4-5	5	5	5	5	5	5
	27	61	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	5	5	5	5	5	5	5
	28	62	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	5	5	5	5	5	5	5
10	29	63	100	4-5	5	5	5	5	5	5
			50	4	5	5	5	5	5	5
	30	66	100	4	5	5	5	5	5	5
			50	4	5	5	5	5	5	5
15	31	67	100	5	4	5	4	5	5	4
			50	5	3-4	5	3	5	4	3-4
	32	71	100	4	4-5	4	5	5	4	4-5
			50	3-4	4-5	3-4	4	5	4	4-5
	33	73	100	4	4	4	5	5	4	4
			50	3-4	3-4	3	4	5	4	3-4
20	34	74	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	4	5	5	5	5	5	5
	35	75	100	4-5	5	5	5	5	5	5
			50	4	5	5	5	5	5	5
25	36	77	100	4	5	4	4	5	4	5
			50	3	4	3	3-4	5	3-4	4
	37	81	100	5	5	5	5	5	5	5
			50	5	5	5	5	5	5	5
30	38	82	100	4	5	5	5	5	5	5
			50	3-4	5	5	5	5	5	5

(Area = 100 m²)

Nº de Prueba	Ingrediente Activo	Cantidad de ingrediente activo. (g/área)	Grado de Control de Crecimiento Cizaña						
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
39	84	100	5	5	5	5	5	5	5
		50	5	5	5	5	5	5	5
40	85	100	5	5	5	5	5	5	5
		50	5	5	5	5	5	5	5
41	86	100	4-5	5	5	5	5	5	5
		50	4	5	5	5	5	5	5
42	87	100	4-5	5	5	5	5	5	5
		50	4	5	5	5	5	5	5
43	88	100	3-4	5	5	5	5	5	5
		50	2-3	5	5	5	5	5	5
44	89	100	4	4-5	5	4	5	5	4
		50	3-4	4	4	4	5	5	4
45	90	100	5	5	5	5	5	5	5
		50	4	4	5	4	5	5	4
46	91	100	4-5	5	5	5	5	5	5
		50	3	4	5	4	5	5	4

EXPERIMENTO 15

El método del experimento 3 fué repetido excepto usando los siguientes ingredientes.

Los resultados son mostrados en la Tabla XVI.

TABLA XVI

(1)-(7) son definidos en el experimento 8.

(Area = 100 m²)

Nº de Prueba	Ingrediente Activo Nº	Cantidad de ingrediente activo. (g/área)	Grado de Control de Crecimiento Cizaña						
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)

(Area = 100 m²)

1

5

10

15

20

25

30

Nº de Prueba	Ingrediente Activo Nº	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de Control de Crecimiento Cizaña						
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
1	15	20	5	5	5	5	5	5	5
		10	4-5	5	5	5	5	5	5
		5	4-5	5	5	4	5	5	5
2	19	20	4-5	5	5	4-5	5	5	5
		10	3-4	5	5	4	5	5	5
		5	3-4	3-4	4	3-4	5	2	4
3	29	20	4	5	5	5	5	5	5
		10	4	4	5	4-5	5	5	5
		5	3	4	4	4	5	5	5
4	47	20	4	5	5	5	5	5	5
		10	3-4	5	5	5	5	5	5
		5	3	5	5	5	5	5	5
5	49	20	5	5	5	5	5	5	5
		10	5	5	5	5	5	5	5
		5	4	5	5	5	5	5	5
6	50	20	5	5	5	5	5	5	5
		10	4-5	5	5	5	5	5	5
		5	4	5	5	5	5	5	5
7	51	20	5	5	5	5	5	5	5
		10	4	5	5	5	5	5	5
		5	3	5	5	5	5	5	5
8	52	20	5	5	5	5	5	5	5
		10	4-5	5	5	5	5	5	5
		5	4	5	5	5	5	5	5
9	59	20	5	5	5	5	5	5	5
		10	4	5	5	5	5	5	5
		5	3	5	5	5	5	5	5
10	60	20	5	5	5	5	5	5	5
		10	4	5	5	5	5	5	5
		5	3	5	5	5	5	5	5

- 41 -

(Area = 100 m²)

Nº de Prueba	Ingrediente Activo Nº	Cantidad de ingrediente activo. (g/área)	Grado de Control de Crecimiento Cizaña						
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
5	61	20	5	5	5	5	5	5	5
		10	4	5	5	5	5	5	5
		5	3	5	5	5	5	5	5
	81	20	4-5	5	5	5	5	5	5
		10	3	5	5	5	5	5	5
		5	3	4	5	4	5	5	4
10	82	20	3	5	5	5	5	5	5
		10	3	5	5	5	5	5	5
		5	2-3	4	5	4	5	5	4
	84	20	5	5	5	5	5	5	5
		10	4	5	5	5	5	5	5
		5	3-4	4	5	4	5	5	4
15	85	20	5	5	5	5	5	5	5
		10	5	5	5	5	5	5	5
		5	4	4	5	4	5	5	4

EXPERIMENTO 16

20 El método del experimento 4 fué repetido excepto usando los siguientes ingredientes activos.

Los resultados son mostrados en la Tabla XVII.

TABLA XVII

(Area = 100 m²)

Nº de Prueba	Nº de Ingrediente Activo	Grado de Control de Crecimiento		
		Cantidad de Ingrediente Activo (g/área)		
		20	10	5
1	10	5	5	4
2	13	5	5	4
30	14	5	5	4

- 42 -

(Area = 100 m²)

1	Nº de Prueba	Nº de Ingrediente Activo	Grado de Control de Crecimiento		
			Cantidad de Ingrediente Activo (g/área)		
			20	10	5
5	4	15	5	5	5
	5	16	5	5	4
	6	19	4-5	4	3
	7	22	5	5	4
	8	27	5	4	3
10	9	28	5	5	4
	10	29	5	4	4
	11	30	5	5	4
	12	38	5	5	4
	13	39	5	4	3
15	14	41	5	5	4
	15	47	5	5	5
	16	48	5	5	5
	17	49	5	5	5
	18	50	5	5	5
20	19	51	5	5	5
	20	52	5	4-5	4
	21	54	5	5	5
	22	55	5	4-5	4
	23	59	5	5	5
25	24	60	5	5	5
	25	61	5	5	5
	26	62	5	5	5
	27	66	5	4-5	4-5
	28	80	4	3-4	3
30	29	81	5	4-5	3

- 43 -

(Area = 100 m²)

Nº de Prueba	Nº de Ingrediente Activo	Grado de Control de Crecimiento			
		Cantidad de Ingrediente activo(g/área)			
		20	10	5	
1	30	84	5	5	4
5	31	85	5	5	4
	32	87	5	4-5	3
	33	88	5	5	4
	34	90	5	5	5
	35	91	5	5	5
10	36	92	5	5	5
	37	93	5	5	5
	38	94	5	5	4
	39	95	5	5	4
15	40	96	5	4	3

Se deduce de las pruebas experimentales que cuando los ingredientes activos de este invento son usados como herbicidas, las siguientes ventajas son encontradas y por lo tanto es apropiado su uso como herbicida.

(1) Tienen un efecto de supresión de crecimiento altamente notable en contra de la hierba de patio en un campo encharcado o un campo seco por medio de aplicación en el suelo, así como también de una aplicación en los tallos y hojas.

(2) Tienen efectos herbicidas altos para diferentes semillas en un campo de gran humedad así como en un campo seco.

(3) Se puede obtener un alto efecto en un campo seco en concentración baja.

(4) La actividad de los ingredientes es alta aún cuando están diluidos, de manera que pueden ser aplicados en concentra-

1 ciones bajas.

Los herbicidas de este invento pueden ser aplicados en diferentes lugares tales como arrozales, tierras secas, huertos, granjas, bosques, tierras, lugares de fábricas y la aplicación puede ser seleccionada de métodos apropiados tales como una aplicación en condición de disolución, en el abono o una aplicación a los tallos y a las hojas.

5 Los compuestos herbicidas pudiendo ser aplicados en forma de dispersión acuosa de polvo, gránulo, en polvo húmedo, o una emulsión con agentes auxiliares tales como diluentes, disolventes, emulsificadores y pulverizadores.

10 Los compuestos herbicidas de este invento pueden ser usados junto con otros compuestos herbicidas, insecticidas, fungicidas, fertilizantes o abonos.

15 La cantidad de herbicida de este invento requerido depende del tiempo, de la tierra, de la preparación del agente, de la estación, del método de aplicación y las semillas van usualmente entre la gama de 0'5-100 g. y 2'5-50 g. como ingrediente activo.

PREPARACION DE LA COMPOSICION 1

20	2-cloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter	5% en peso
	benzonita	90% en peso
	sulfonato de lignina de sodio	5% en peso

Los componentes anteriores son mezclados y gránulados con agua en la forma del herbicida (gránulo).

25 PREPARACION DE LA COMPOSICION 2

	2-cloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifenileter	20% en peso
	2-trifluorometil-4-cloro-4'-nitrodifenileter	20% en peso
	polvo caolín	55% en peso
30	sulfonato alkilbenceno de sodio	5% en peso

1 Los componentes anteriores son mezclados uniformemente en forma de herbicida (polvo humedecida).

PREPARACION DE LA COMPOSICION 3

5 2-cloro-4-trifluorometil-3'-
metoxi-4'-nitrodifenileter 15% en peso
polioxietileno 20% en peso
xileno 65% en peso

Los componentes anterioremente indicados son mezclados en forma de solución del herbicida (emulsión tipo).

10 PREPARACION DE LA COMPOSICION 4

2-cloro-4-trifluorometil-3'-
etoxi-4'-nitrodifenileter 40% en peso
polvo de caolín 55% en peso
sulfonato alkilbenceno de sodio 5% en peso

15 Los componentes anteriores son mezclados en forma de herbicida (gránulos).

PREPARACION DE LA COMPOSICION 5

2-cloro-4-trifluorometil-3'-
metil-4'-nitrodifenileter 15% en peso
poli-oxi-etileno 20% en peso
xileno 65% en peso

20 Los componentes anteriores son mezclados en forma de herbicida (tipo emulsión).

PREPARACION DE LA COMPOSICION 6

25 2-bromo-4-trifluorometil-3'-
metoxi-4'-nitrodifenileter 40% en peso
polvo de caolín 55% en peso
sulfonato alkilbenceno de sodio 5% en peso

Los componentes anteriores son mezclados y granulados en forma de herbicida (polvo humedecible)

PREPARACION DE LA COMPOSICION 7

30 2-cloro-4-trifluorometil-4'-
ciano-difenileter 5% en peso

- 46 -

1 Benzonita 90% en peso
Sulfonato de lignina de sodio 5% en peso

Los compuestos anteriores son mezclados y granulados en forma de herbicidas (gránulos).

5 Los otros ingredientes activos fueron respectivamente mezclados con agentes auxiliares de acuerdo con la fórmula anterior, para obtener las composiciones herbicidas.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del presente invento, así como su realización industrial, sólo cabe añadir que en su conjunto y partes constitutivas es posible introducir cambios de forma, materia y disposición, sin salirse del cuadro del invento, en cuanto tales alteraciones no desvirtúen su fundamento.

15 El solicitante, al amparo de los Convenios Internacionales sobre Propiedad Industrial, se reserva el derecho de extender la presente demanda a los países extranjeros, si fuera posible, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud.

20 Igualmente, el solicitante se reserva el derecho de solicitar los adecuados Certificados de Adición, en la forma señalada por la Ley, al introducir en el presente invento cuantos perfeccionamientos se deriven del mismo.

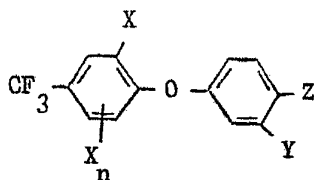
NOTA

25 La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación sobre Propiedad Industrial, deberá recaer sobre "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE DIFENILETERES", en todo de acuerdo con las siguientes:

REIVINDICACIONES

1ª) Procedimiento de obtención de difenileteres, que tiene la fórmula:

30



- 47 -

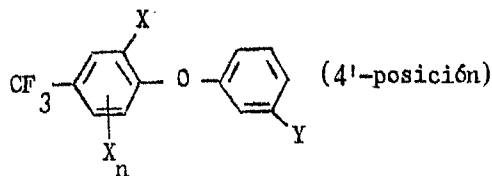
1 en la que X representa un átomo de halógeno; n representa entre cero a
 tres; Y representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o de un alquil
 inferior, C₁₋₈ alcoxi, alcoxialcoxi inferior, alquenciloxi inferior, alqui
 niloxi inferior, alquilmercapto inferior, amino, alquilamino inferior,
 5 dialquilamino inferior, acetilamino, alilamino, grupo hidroxilo o (2-dime-
 tilamino) etoxi; y Z representa un grupo nitro, un átomo de halógeno o un
 grupo ciano, caracterizado porque en una primera etapa reacciona el 1,2-
 dihalo-4-trifluorometil benceno que tiene la fórmula:



con un fenol, que tiene la fórmula:

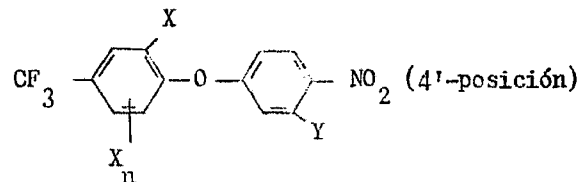


en la que X, n e Y ya han sido definidos en esta reivindicación y Z' re-
 presenta un átomo de halógeno o un grupo ciano, y en una segunda etapa
 20 reacciona el 2-halo-4-trifluorometil difenileter de fórmula:



25 en la que X, n e Y ya han sido definidos con un agente nitratante o halo-
 genante que ocasione una sustitución en la posición cuatro prima con un
 grupo nitro o un átomo de halógeno, y en una tercera etapa se reduce dia-
 zota y cianura la posición cuatro prima del 2-halo-4-trifluorometil-4'-
 30 nitro difenileter que tiene la fórmula:

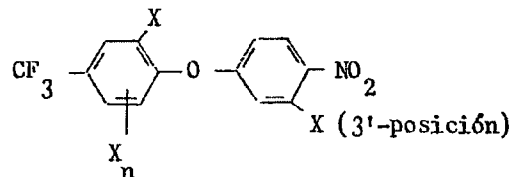
1



5

en la que \underline{X} , \underline{n} e \underline{Y} ya han sido definidos, y en una cuarta etapa reacciona un compuesto que tiene la fórmula:

10



con un compuesto de fórmula:

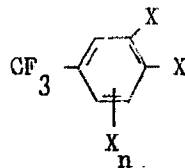


15

en las que \underline{X} y \underline{n} ya se han definido e \underline{Y}' representa: C_{1-8} alcoxi, alcoxi-alcoxi inferior, alquenciloxi inferior, alquenciloxi inferior, alquilmercap-tano inferior, alquilamino inferior, dialquilamino, alilamino o grupo (2-dimetilamino) etoxi para sustituir la posición tres prima con \underline{Y}' .

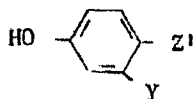
20

2ª) Procedimiento de obtención de difenileteres, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado en que reac-ciona el 1,2-dihalo-4-trifluorometil-benceno de fórmula:



25

con un fenol de fórmula:



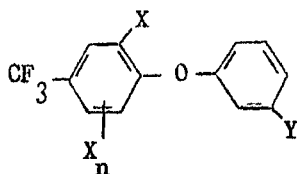
30

1 en los que \underline{X} , \underline{n} e \underline{Y} han sido ya definidos y \underline{Z}' es un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo ciano y a continuación cuando \underline{Z}' es un átomo de hidrógeno, se sustituye \underline{Z}' del compuesto resultante por un grupo nitro, un átomo de halógeno o un grupo ciano.

5 3ª) Procedimiento de obtención de difenileteres, en todo de acuerdo con la segunda reivindicación, caracterizado en que la reacción se conduce a una temperatura superior a cien grados centígrados en presencia de un compuesto alcalino.

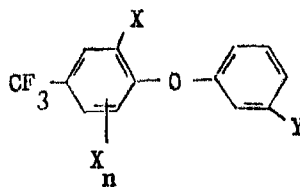
10 4ª) Procedimiento de obtención de difenileteres, en todo de acuerdo con la segunda reivindicación, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un solvente polar no-protónico, en presencia de un catalizador tipo cobre.

15 5ª) Procedimiento de obtención de difenileteres, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado en que el 2-halo-4-trifluorometil difenileter de fórmula:



20 en la que \underline{X} , \underline{n} e \underline{Y} ya han sido definidos, reacciona con un agente nitrante o halogenante para sustituir la posición cuatro prima con un grupo nitro o un átomo de halógeno.

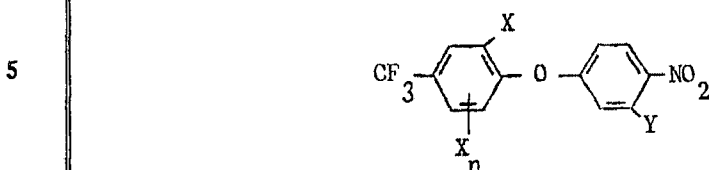
25 6ª) Procedimiento de obtención de difenileteres, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque la fórmula:



30 reacciona con un agente nitrante o halogenante.

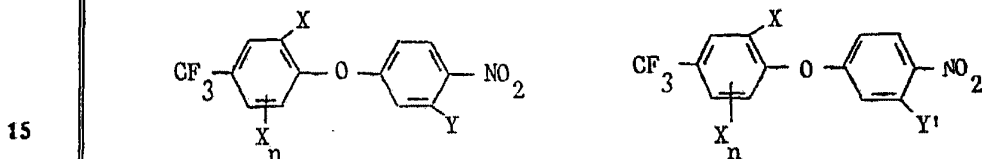
- 50 -

1 7a) Procedimiento de obtención de difenileteres, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque se reduce el compuesto de fórmula:

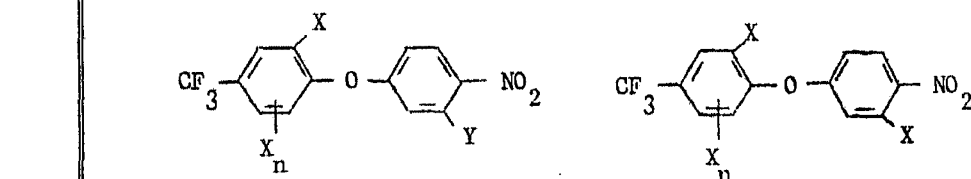


10 para formar el correspondiente compuesto amino, diazotando a continuación dicho compuesto y sustituyendo luego la posición cuatro prima del compuesto resultante diazo con un grupo ciano.

8a) Procedimiento de obtención de difenileteres, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, de fórmula:



20 en la que \underline{X} y \underline{n} ya están definidos, e $\underline{Y'}$ es C_{1-8} alcoxi, alcoxi-alcoxi inferior, alquenciloxi inferior, alquenciloxi inferior, alquilmcaptano inferior, alquilamino inferior, dialquilamino, inferior, alilamino o el grupo (2-dimetilamino) etoxi, caracterizado porque reacciona el compuesto de fórmula:



con $Y'-H$ en presencia de un compuesto alcalino.

9a) "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE DIFENILETERES".

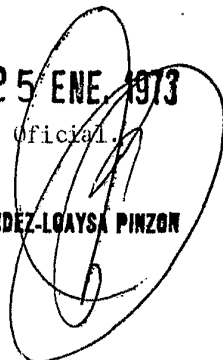
Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria descriptiva que consta de cincuenta y una hojas, mecanografiadas por una sólo cara.

30

Madrid, a **25 ENE. 1973**

El Agente Oficial

MIGUEL FERNANDEZ-LOAYSA PINZON
P. P.



1

5

10

15

20

25

30