

U.S. Serial 234.651
U.S. Serial 331.719
U.S. Serial 234.656
U.S. Serial 331.947
72-8A/71-52A-SPA
EX-GB-III



412.630

412630

nº 412.630

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
Independence Mall West, Fialdelfia, Pen-
silvania 19105, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS
HERBICIDAS"

= = = = =

Inventores: Horst Otto Bayer, Colin Swithenbank
y Roy Yangming Yih

Prioridades: Solicitudes de patente en U.S.A.
nos. 234.651, 331.719, 234.656 y
331.947 de fechas 14 Marzo 1972,
12 Febrero 1973, 14 Marzo 1972 y
12 Febrero 1973, respectivamente.

F.E. 30-11-75



COTE, JOHN.

412630

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de nue
vos compuestos que presentan actividad como herbicidas. - -

Ciertos éteres de difenilo (o "difenciléteres")

5. han demostrado ser efectivos como agentes para el control de hierbas. Sin embargo, la efectividad herbicida de un éter de difenilo dado no puede predecirse a partir del exámen de los grupos sustituyentes unidos a los anillos fenilo del éter y con frecuencia los compuestos relacionados estrechamente tienen diferentes capacidades de control de hierbas. Varios éteres de difenilo pueden tener áreas comunes o complementarias de actividad o selectividad y en consecuencia pueden ser, en combinación, de utilidad para el control de varias hierbas cuando se aplican en una sola composición. Asimismo, los éteres de difenilo que hasta ahora se han definido como herbicidas no son totalmente efectivos. Un herbicida ideal debe proporcionar un control selectivo de las hierbas durante toda la temporada de desarrollo y haciendo uso de una sola aplicación a baja dosificación. Debe ser capaz de controlar todas las hierbas comunes, destruyéndolas como semilla, como semilla germinada, como brote y como planta en desarrollo. Al mismo tiempo, el herbicida no debe ser fitotóxico para los cultivos o "cosechas" en que
- 10.
- 15.
- 20.



412630

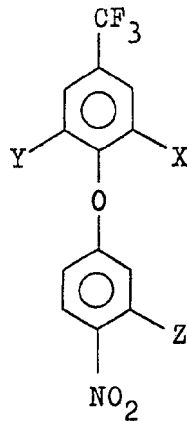
se aplica y se debe descomponer o disipar en otra forma, de tal modo que no envenene el suelo permanentemente. Los herbicidas de éter de difenilo conocidos se alejan bastante de este ideal, por lo cual sería conveniente disponer de nuevos herbicidas que fuesen más selectivos para el control de plantas indeseables localizadas entre plantas deseables de cultivo o que complementara los éteres de difenilo conocidos en cuanto a actividad. - - - - -

5.

De acuerdo con la presente invención, se provee a

10.

la preparación de una nueva clase de nuevos éteres de difenilo que tienen la fórmula - - - - -



(I)

en la cual - - - - -

X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, de preferencia un átomo de flúor o un átomo de cloro, un grupo trihalometilo, de preferencia un grupo trifluorometilo, un grupo alquilo (C₁-C₄), de preferencia un grupo metilo, o un grupo ciano, - - - - -

15.



412630

- Y es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, de preferencia un átomo de flúor o un átomo de cloro, o un grupo trihalometilo, de preferencia un grupo trifluorometilo, y - - - - -
5. Z es hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, de preferencia de 1 a 6 átomos de carbono y más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquilo, de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, de preferencia un átomo de cloro o un átomo de flúor, un grupo amino, de preferencia de hasta 6 átomos de carbono, un grupo alquiltio, de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo ciano, un grupo carboxi, un grupo carbalcoxi, $-CO_2R$, de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxi, un grupo carboxialquilo, $-R'CO_2H$, de preferencia de hasta 4 átomos de carbono, un grupo carbalcoxialquilo, $-R'CO_2R$, preferentemente de hasta 6 átomos de carbono, un grupo alcanoiloxi, $-OCOR$, de preferencia de hasta 4 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con un átomo de halógeno, o un grupo carbamoiloxi, $-OCONH_2$, $-OCONHR$ ó $-OCONR_2$, preferentemente de hasta 6 átomos de carbono. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

En las definiciones anteriores del sustituyente Z, R representa un grupo alquilo y R' representa un grupo alquilo y R' representa un grupo alquileno divalente. La porción alquilo o alquileno de los sustituyentes X y Z que contienen alquilo puede ser una cadena lineal o ramificada o de una configuración espacial cíclica. - - - - -

25.

412630



- Tal como se aplica en la presente memoria y en las reivindicaciones, la expresión "grupo alcoxi" incluye los grupos alcoxi sustituidos y sin sustituir que tienen uno o más átomos de hidrógeno reemplazados por un grupo sustituyente.
5. Entre los grupos alcoxi sustituidos que puede representar Z se tienen los grupos alcoxi preferentemente formados con hasta 4 átomos de carbono sustituidos con un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi (C₁-C₄), un grupo carboxilo, un grupo carbalcoxi, preferentemente de
10. hasta 4 átomos de carbono en el grupo alcoxi del éster, un grupo trihaloalquilo, preferentemente un grupo trifluorometilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinoilo, de preferencia un grupo etinoilo, un grupo amino, un grupo alquil- ó dialquilamino, incluyendo los sustituyentes heterocíclicos
15. tales como el morfolino, piperazino, piperidino y similares, y preferentemente con un total de hasta 4 átomos de carbono, un grupo alquiltío, de preferencia formado con hasta 4 átomos de carbono, un grupo alquilsulfonilo, preferentemente formado con hasta 4 átomos de carbono, un grupo epoxi, un
20. grupo alquilcarbonilo, incluyendo un grupo alquilcarbonilo sustituido con halógeno y preferentemente formado con hasta 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, más preferentemente metilcarbonilo, un grupo carbamoilo, incluyendo alquil- ó dialquilcarbamoilo, preferentemente con un total de hasta
25. 4 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo. - - - -

La expresión "grupo amino", tal como se aplica en la presente memoria y reivindicaciones, incluye un grupo amino sin sustituir, -NH₂, así como los grupos amino con uno o

412630



- ambos átomos de hidrógeno reemplazados por grupos sustituyentes. Dentro de los grupos amino sustituidos que puede representar Z se tienen los grupos amino sustituidos con uno o dos grupos alquilo, preferentemente con un total de hasta 6 átomos de carbono, grupos alquilo sustituidos con halógeno, hidroxí o alcoxi, preferentemente formados con un total de hasta 6 átomos de carbono, uno o dos grupos alquiltiocarbonilo, preferentemente con un total de hasta 4 átomos de carbono en la porción alquilo, grupos carboxi, grupos carbaloxi, preferentemente de hasta 4 átomos de carbono en el grupo alcoxi, grupos carbamoilo, incluyendo grupos alquilo o dialquiltiocarbonilo, de preferencia formados con hasta 4 átomos de carbono en la porción alquilo, grupos alquiltiocarbonilo, preferentemente formados con hasta 4 átomos de carbono, o grupos alquiltiocarbonilo sustituidos con halógeno, preferentemente con hasta 4 átomos de carbono. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

Los grupos amino sustituidos también pueden ser grupos amino heterocíclicos, tales como el piperidino, piperacino, morfolino, pirrolidinilo y similares. Cuando el sustituyente Z es o contiene un grupo carboxi, se puede hacer uso del ácido libre o de la sal. - - - - -

- 20.

Cuando Z es un grupo alquilo, puede sustituirse opcionalmente con un grupo hidroxí, un grupo alcoxi (C₁-C₄) o un átomo de halógeno, de preferencia un átomo de cloro. -

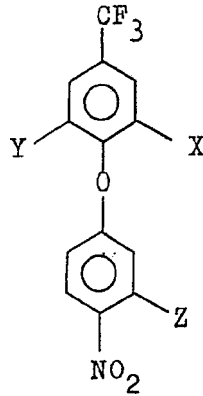
Más particularmente la invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos herbicidas, caracte-

- 25.

412630



rizado por preparar un compuesto éter de difenilo trifluo-
metilsustituido de la fórmula: - - - - -



en la cual X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno,
no, un grupo trifluometilo, un grupo alquilo
5. (C₁-C₄) o un grupo ciano, - - - - -

Y es un átomo de halógeno, un grupo trifluometi-
lo o, excepto cuando X es cloro, un átomo de
hidrógeno, y - - - - -

Z es hidrógeno, - - - - -

10. por medio de un proceso que implica, como uno de los reac-
cionantes, un compuesto fenólico, tal como un fenol substi-
tuido o resorcinol, o una sal de un compuesto fenólico. - -

15. Se ha encontrado que los nuevos compuestos prepa-
rados según la invención tienen una actividad inesperada co-
mo agentes para el control de hierbas. En una realización
preferida de la invención, X es un átomo de halógeno o un

412630



grupo ciano, Y es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno y Z es un grupo alcoxi. - - - - -

Los ejemplos de los compuestos preparados según la invención incluidos por la Fórmula I comprenden: - - - - -

- 5. éter de alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2, alfa, alfa, alfa-tetrafluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -
- 10. éter de 2-bromo-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de alfa, alfa, alfa-trifluoro-2-yodo-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2,6-dicloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -
- 15. éter de 2-cloro-6, alfa, alfa, alfa-tetrafluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -
- 20. éter de 2-ciano-6, alfa, alfa, alfa-tetrafluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-ciano-6-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -



412630

éter de alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 6-cloro-alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-4-nitrofenilo, - - - - -

5. éter de alfa⁴, alfa⁴, alfa⁴-trifluoro-2,4-xilil-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-butil-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -

10. éter de 2-cloro-6-etil-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitro-m-tolilo, - - - - -

éter de 2-bromo-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-3-butil-4-nitrofenilo, - - - - -

15. éter de 2, alfa, alfa, alfa-tetrafluoro-p-tolil-4-nitro-3-n-propoxifenilo, - - - - -

éter de 2-cloro-6, alfa, alfa, alfa-tetrafluoro-p-tolil-3-metiltio-4-nitrofenilo, - - - - -

20. éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-3-propil-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrodifenilo, - - - - -



412630

éter de alfa, alfa, alfa-trifluoro-2-yodo-p-tolil-
3-etoxi-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2,6-dicloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-to
lil-4-nitro-3-n-propoxifenilo, - - - - -

5. éter de alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-3-n-butoxi-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-
3-etoxi-4-nitrofenilo, - - - - -

10. éter de 2-cloro-6-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluoro-
p-tolil-4-nitro-3-n-propoxifenilo, - - - - -

éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-
-3-carboxi-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2,6-dibromo-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-to
lil-3-metoximetoxi-4-nitrofenilo, - - - - -

15. éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-
3-(2-hidroxietoxi)-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2, alfa, alfa, alfa-tetrafluoro-p-tolil-4-ni
tro-3-n-propilaminofenilo, - - - - -

20. éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-
3-dimetilamino-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-
3-carbetoxi-4-nitrofenilo, - - - - -



412630

éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-carbetoxi-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-etil-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(2-carboxietoxi)-4-nitrofenilo, - - - - -

5. éter de alfa,alfa,alfa,alfa',alfa',alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-3-carbetoximetil-4-nitrofenilo, - -

éter de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(2-carboxipropil)-4-nitrofenilo, - - - - -

10. éter de 2,alfa,alfa,alfa-tetrafluoro-p-tolil-3-carbetoximetoxi-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(3,3-dietilureído)-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-cloro-6-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-acetamido-4-nitrofenilo, - - - - -

15. éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-carbetoxiamino-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-cloro-4-nitrofenilo, - - - - -

20. éter de 2-bromo-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-acetoxi-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de alfa,alfa,alfa,alfa',alfa',alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-3-(2-hidroxi-etilamino)-4-nitrofenilo,



412630

- éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-morfolino-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(N-metilcarbamoiloxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
- 5. éter de 2-cloro-6,alfa,alfa,alfa-tetrafluoro-p-tolil-3-propionamido-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-cloroacetamido-4-nitrofenilo, - - - - -
- 10. éter de alfa⁴,alfa⁴,alfa⁴-trifluoro-2,4-xilil-3-(2,3-epoxipropoxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(2,3-dihidroxipropoxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(2-metiltioetoxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
- 15. éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(1-etil-3-metilureído)-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-bromo-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(2-metilsulfoniletoxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
- 20. éter de alfa,alfa,alfa,alfa',alfa',alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-3-(3-metilureído)-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etiltiocarbonilamido-4-nitrofenilo, - - - - -

412630



éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-
3-ciano-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2,6-dicloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-to
lil-3-carboxi-4-nitrofenilo, - - - - -

5. éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-
3-(1-carbamoyloxi)-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-bromo-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-
3-(3-oxobutoxi)-4-nitrofenilo - - - - -

y similares. - - - - -

10. Los nuevos éteres difenílicos preparados según la
presente invención son de utilidad tanto como herbicidas an
tes del brote (brotado) como después del mismo. Los herbici
das de prebrote se utilizan generalmente para el tratamien
to del suelo en que debe plantarse la cosecha deseada me

15. diante la aplicación antes de la siembra, durante la siem
bra o, en la mayor parte de los casos, después de la siem
bra y antes de que emerja el brote. Los herbicidas de post
brote son aquellos que se aplican después de que las plan
tas han brotado y durante su período de desarrollo. - - - -

20. Entre las cosechas en que pueden aplicarse venta
josamente los éteres difenílicos preparados según la inven
ción son de mencionar las de algodón, soja, cacahuete, cárt
amo, habas, guisantes, zanahoria, maíz, trigo y otras cose
chas de cereales. - - - - -

412630



Los éteres difenílicos preparados según la invención son de utilidad para el control de hierbas ("malas hierbas") en cosechas de arroz. Cuando se emplean en las cosechas de arroz transplantado, los éteres pueden aplicarse antes o después del brote de las hierbas, es decir, pueden aplicarse al medio de crecimiento de las plantas transplantadas antes de que las hierbas hayan brotado o cuando se encuentran en sus primeras etapas de crecimiento. Los éteres pueden aplicarse al medio de crecimiento antes o después de que el arroz se haya transplantado al medio. - - - - -

Los éteres de difenilo preparados según la presente invención se pueden aplicar en cualquier cantidad que proporcione el control requerido de las hierbas. Una dosis preferida para la aplicación de los herbicidas preparados según la invención es la de aproximadamente 0,112 hasta cerca de 13,4 y, más preferentemente, desde aproximadamente 0,45 hasta cerca de 4,48 kg/ha. - - - - -

Bajo algunas condiciones, los éteres de difenilo preparados según la invención se pueden incorporar convenientemente en el suelo o en otro medio de crecimiento antes de plantar la cosecha. Esta incorporación puede efectuarse mediante métodos convencionales, incluyendo el mezclado simple con el suelo, aplicación del éter difenílico en la superficie del suelo y luego laborado del suelo hasta la profundidad deseada, o mediante el empleo de un medio de transporte o vehículo líquido para lograr la penetración e impregnación requeridas. - - - - -



412630

- Los éteres difenilicos preparados según la invención se pueden aplicar al medio de crecimiento o a las plantas por tratar como tales o, de manera usual, como componentes de una composición o formulación herbicida que también incluye un vehículo de aceptación agrícola. Este último representa cualquier sustancia que puede utilizarse para disolver, dispersar o difundir el compuesto herbicida de la composición sin alterar negativamente la efectividad del compuesto herbicida y que por si mismo no tenga efectos nocivos en el suelo, equipo, cosecha o medio agrícola. Las mezclas de los difeniléteres preparados según la invención también se pueden utilizar en cualquiera de estas formulaciones de herbicidas. Las composiciones herbicidas pueden ser formulaciones sólidas o líquidas o a modo de soluciones. Por ejemplo, los éteres de difenilo pueden formularse como polvos humectables, concentrados emulsificables, polvos, formulaciones granulares, aerosoles o emulsiones concentradas que puedan fluir. En tales formulaciones, los compuestos se diluyen con un vehículo líquido o sólido y, cuando se de sea, pueden incorporarse agentes tensoactivos adecuados. --

De manera general, la invención incluye un método de preparar una composición herbicida por disposición de un compuesto herbicida en una forma adecuada para este fin, por ejemplo con el uso de un vehículo sólido y/o líquido, un agente tensoactivo, un agente adhesivo u otro pesticida, en el cual procedimiento el compuesto herbicida empleado es uno o más de los mencionados difeniléteres de trihalometilo. Este método constituye el objeto de una solicitud divisionaria de la presente. - - - - -

412630



Con frecuencia y particularmente en las aplicaciones de postbrotado es conveniente el uso de materiales auxiliares, tales como los agentes humectantes, agentes de dispersión, agentes de propagación, fijadores, adhesivos y similares, según las prácticas agrícolas. Como ejemplos de materiales auxiliares que se utilizan comunmente en la tecnología son de mencionar los que se indican en la publicación de John W. McCutcheon, Inc., "Anuario de Detergentes y Emulsificantes". - - - - -

- 5.
- 10. Los compuestos de éter difenílico preparados según la invención se pueden disolver en un solvente o disolvente apropiado. Como ejemplos de los solventes que son de utilidad para la práctica de la invención se tienen los alcoholes, cetonas, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, dimetilformamida, dioxano, sulfóxido de dimetilo y similares. También se pueden utilizar las mezclas de estos solventes. La concentración de la solución puede variar desde aproximadamente 2% hasta cerca de 98%, siendo un intervalo preferido el de aproximadamente 25% hasta cerca de 75%.-
- 15.
- 20. Para la preparación de los concentrados emulsificables, el éter difenílico se puede disolver en solventes orgánicos, tales como el benceno, tolueno, xileno naftaleno metilado, aceite de maíz, aceite de pino, o-diclorobenceno, isoforona, ciclohexanona, oleato de metilo y similares, o
- 25. en mezclas de estos solventes junto con un agente de emulsificación que permita la dispersión en agua. Los emulsificantes adecuados incluyen, por ejemplo, los derivados de óxido de etileno de alquilfenoles o alcoholes de cadena larga,

412630



- mercaptanos, ácidos carboxílicos y aminas reactivas y alcoholes polihídricos esterificados parcialmente. Los sulfatos o sulfonatos solubles en solventes, tales como las sales de metal alcalinotérreo o las sales de amina de alquilbencensulfonatos y de sulfatos de sodio de alcohol graso, con propiedades tensoactivas, pueden utilizarse como emulsificantes, ya sea solos o junto con un producto de reacción del óxido de etileno. Los concentrados de emulsión fluidos se formulan de manera similar a los concentrados emulsificables e incluyen, además de los componentes anteriores, agua y un agente de estabilización tal como un derivado de celulosa soluble en agua o una sal de ácido poliacrílico soluble en agua. La concentración del ingrediente activo en los concentrados emulsificables es normalmente de aproximadamente 10% a 60% y en los concentrados de emulsión fluidos puede llegar a ser tan alta como aproximadamente 75%. - - - - -

- Los polvos humectables adecuados para el rociado se pueden preparar mediante mezclado del componente con un sólido finamente dividido, tal como las arcillas, silicatos y carbonatos inorgánicos y sílices, e incorporando agentes de humectación, agentes fijadores y/o agentes dispersantes en tales mezclas. La concentración de ingredientes activos en tales formulaciones es normalmente desde aproximadamente 20% hasta 98%, preferentemente desde aproximadamente 40% hasta 75%. El agente de dispersión puede formar aproximadamente el 0,5% hasta cerca del 3% de la composición y el agente de humectación puede constituir desde aproximadamente 0,1% hasta cerca de 5% de la composición. - - - - -



412630

- Los polvos se pueden preparar mediante el mezclado de los compuestos preparados según la invención con sólidos inertes finamente divididos que pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los materiales de utilidad para este
5. propósito incluyen, por ejemplo, harinas botánicas, sílices, silicatos, carbonatos y arcillas. Uno de los métodos adecuados para la preparación de polvos consiste en diluir un polvo humectable con un vehículo finamente dividido. Se constituyen usualmente concentrados de polvo que contienen cerca
10. de 20% a 80% del ingrediente activo y posteriormente se diluyen a la concentración de uso de hasta cerca de 1% a 10%. --

- Las formulaciones granulares se pueden preparar por impregnación de un sólido tal como tierra Fuller granular, vermiculita, mazorca de maíz triturada, cáscara de semilla,
15. incluyendo el salvado u otras cáscaras de granos, o materiales semejantes. Una solución de uno o más de los éteres difenílicos en un solvente orgánico volátil se puede rociar o mezclar con el sólido granular y posteriormente eliminar el solvente por evaporación. El material granular puede tener
20. cualquier tamaño adecuado, siendo el tamaño preferido el de 16 a 60 mallas. El éter difenílico normalmente constituye desde aproximadamente 2% hasta cerca de 15% de la formulación granular. - - - - -

- Los éteres de difenilo preparados según la invención también se pueden mezclar con fertilizantes o materiales de
25. fertilización antes de su aplicación. En un tipo de composición fertilizante sólida en que se pueden emplear los éteres de difenilo, las partículas del fertilizante o del material

412630



de fertilización, tal como el sulfato de amonio, nitrato de amonio o fosfato de amonio, se pueden recubrir con uno o más de los éteres. Los éteres de difenilo sólidos y el material fertilizante sólido también se pueden mezclar en un equipo para tal efecto o pueden incorporarse con los fertilizantes en las formulaciones granulares. Puede utilizarse cualquier proporción relativa del éter de difenilo y del fertilizante que sea adecuada para las cosechas y hierbas por tratar. El éter de difenilo generalmente se encuentra en la proporción de aproximadamente 5% hasta cerca de 25% de la composición fertilizante. Estas composiciones proporcionan materiales fertilizantes que promueven el crecimiento rápido de las plantas deseadas y que al mismo tiempo controlan el crecimiento de las plantas indeseables. --

Los éteres de difenilo preparados según la invención pueden aplicarse como rociados herbicidas mediante los métodos convencionales, tal como los rociados hidráulicos de alto volumen, rociados de bajo volumen, rociado con chorro de aire, rociados aéreos y polvos. Para la aplicación de volúmenes bajos generalmente se utiliza una solución del compuesto. La dilución y dosis de aplicación depende normalmente de factores tales como el tipo de equipo utilizado, el método de aplicación, el área por tratar y el tipo y etapa de desarrollo de las hierbas.

Para algunas aplicaciones, pudiera ser conveniente incorporar uno o más herbicidas diferentes junto con los éteres de difenilo preparados según la invención. Como ejemplos de herbicidas diferentes que pueden incorporarse para proporcionar ventajas y efectividad adicionales son de mencionarse los siguientes: - - - - -

412630



Acidos carboxílicos y derivados

- ácido 2,3,6-triclorobenzoico y sus sales,
- ácido 2,3,5,6-tetraclorobenzoico y sus sales,
- ácido 2-metoxi-3,5,6-triclorobenzoico y sus sales,
5. ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico y sus sales,
- ácido 2-metil-3,6-diclorobenzoico y sus sales,
- ácido 2,3-dicloro-6-metilbenzoico y sus sales,
- ácido 2,4-diclorofenoxiacético y sus sales y ésteres,
- ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético y sus sales y ésteres,
10. ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético y sus sales y ésteres,
- ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-propiónico y sus sales y ésteres,
- ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)-butírico y sus sales y ésteres,
15. res,
- ácido 4-(2-metil-4-clorofenoxi)-butírico y sus sales y ésteres,
- ácido 2,3,6-triclorofenilacético y sus sales,
- ácido 3,6-endoxohexahidroftálico,
20. 2,3,5,6-tetraclorotereftalato de dimetilo,

412630



ácido tricloroacético y sus sales,

ácido 2,2-dicloropropiónico y sus sales,

ácido 2,3-dicloroisobutírico y sus sales.

Derivados del ácido carbámico

5. N,N-di-(n-propil)-tiolcarbamato de etilo,
N,N-di-(n-propil)-tiolcarbamato de propilo,
N-etil-N-(n-butil)-tiolcarbamato de etilo,
N-etil-N-(n-butil)-tiolcarbamato de propilo,
N,N-dietilditiocarbamato de 2-cloroalilo,
10. Sales de ácido N-metilditiocarbámico,
1-hexametileniminacarbatiolato de etilo,
N-fenilcarbamato de isopropilo,
N-(m-clorofenil)-carbamato de isopropilo,
N-(m-clorofenil)-carbamato de 4-cloro-2-butinilo,
15. N-(3,4-diclorofenil)-carbamato de metilo.

Fenoles

dinitro-o-(sec-butil)-fenol y sus sales,
pentaclorofenol y sus sales.



412630

Ureas sustituidas

- 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea,
- 3-fenil-1,1-dimetilurea,
- 3-(3,4-diclorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetilurea,
- 5. 3-(4-clorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetilurea,
- 3-(3,4-diclorofenil)-1-n-butil-1-metilurea,
- 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea,
- 3-(3,4-diclorofenil)-1,1,3-trimetilurea,
- 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dietilurea,
- 10. dicloralurea.

Triazinas sustituidas

- 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triazina,
- 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina,
- 2-cloro-4,6-bis(metoxipropilamino)-s-triazina,
- 15. 2-metoxi-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina,
- 2-cloro-4-etilamino-6-(3-metoxipropilamino)-s-triazina,
- 2-metilmercapto-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina,
- 2-metilmercapto-4,6-bis(etilamino)-s-triazina,
- 2-metilmercapto-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina,

412630



- 2-cloro-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina,
2-metoxi-4,6-bis(etilamino)-s-triazina,
2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina,
2-metilmercapto-4-(2-metoxietilamino)-6-isopropilamino-
5. s-triazina.

Derivados de éter difenilico

- éter de 2,4-dicloro-4'-nitrodifenilo,
éter de 2,4,6-tricloro-4'-nitrodifenilo,
éter de 2,4-dicloro-6-fluoro-4'-nitrodifenilo,
10. éter de 3-metil-4'-nitrodifenilo,
éter de 3,5-dimetil-4'-nitrodifenilo,
éter de 2,4'-dinitro-4-trifluorometildifenilo,
éter de 2,4-dicloro-3'-metoxi-4'-nitrodifenilo.

Anilidas

15. N-(3,4-diclorofenil)-propionamida,
N-(3,4-diclorofenil)-metacrilamida,
N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metilpentanamida,
N-(3,4-diclorofenil)-trimetilacetamida,
N-(3,4-diclorofenil)-alfa,alfa-dimetilvaleramida,



412630

N-isopropil-N-fenilcloroacetamida,

N-n-butoximetil-N-(2,6-dietilfenil)-cloroacetamida,

N-n-metoximetil-N-(2,6-dietilfenil)-cloroacetamida.

Uracilos

5. 5-bromo-3-s-butil-6-metiluracilo,

5-bromo-3-ciclohexil-1,6-dimetiluracilo,

3-ciclohexil-5,6-trimetilenuracilo,

5-bromo-3-isopropil-6-metiluracilo,

3-ter-butil-5-cloro-6-metiluracilo.

10.

Nitrilos

2,6-diclorobenzonitrilo,

difenilacetoneitrilo,

3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo,

3,5-diyodo-4-hidroxibenzonitrilo.

15.

Otros herbicidas orgánicos

2-cloro-N,N-dialilacetamida,

N-(1,1-dimetil-2-propinil)-3,5-diclorobenzamida,

hidrazida maleica,

412630



- 3-amino-1,2,4-triazol,
metanarsonato monosódico,
metanarsonato disódico,
N,N-dimetil-alfa, alfa-difenilacetamida,
5. N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-trifluorometilanilina,
N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-metilanilina,
N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-metilsulfonilanilina,
O-(2,4-diclorofenil)-O-metilisopropilfosforamidotioato,
ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico,
10. 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona,
di-(metoxitiocarbonil)-disulfuro,
3-isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazin-(4)3H-ona-2,2-dióxido,
sales de 6,7-dihidropiridol(1,2-a:2',1'-c)-pirazidinio,
15. sales de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio,
3,4,5,6-tetrahidro-3,5-dimetil-2-tio-2H-1,3,5-tiadiazina.

20. Cuando se hace uso de mezclas de herbicidas, las proporciones relativas que se utilizan dependen de la cosecha o cultivo a tratar y del grado requerido de selectivi-

412630

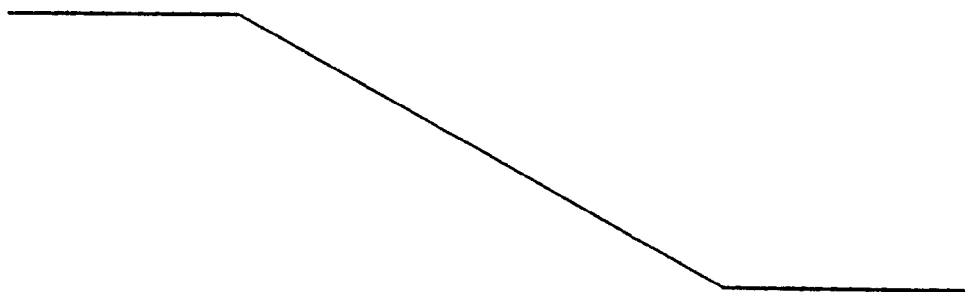


dad en el control de hierbas. - - - - -

Los éteres de difenilo preparados y utilizados se
 gún la presente invención o sus precursores se pueden prepa
 rar, por ejemplo, mediante reacción de un fenol sustituido
 5. adecuado o por medio de la sal de sodio o de potasio del fe
 nol, con un halobenceno sustituido apropiado, tal como un
 cloro- o fluorobenceno en presencia de un agente alcalino.-

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente
 la invención pero no se pretende que limiten en ninguna for
 ma a la misma. En la Tabla I se incluyen éteres de difenilo
 10. típicos (en que Z = H) preparados y utilizados según la pre
 sente invención con sus puntos de fusión y análisis elemen
 tal. Después de la Tabla I se describen preparaciones ilus
 trativas específicas de los compuestos pertenecientes a los
 15. Ejemplos 1 y 2 y 5 a 7. - - - - -

Después de la Tabla II se describen preparaciones
 ilustrativas específicas de los compuestos pertenecientes a
 los Ejemplos 3Z, 7Z, 14Z, 16Z, 20Z, 21Z, 29Z, 39Z, 40Z,
 41Z, 43Z, 47Z y 48Z, designando la letra Z compuestos en
 20. que Z representa un grupo o átomo distinto del hidrógeno. -

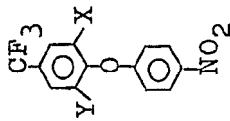


412630



TABLA I

Eteres de difenilo - Datos fisicos



Análisis

Ejemplo	X	Y	p.f. (p.e.) °C	%C	%H	%N	%Cl	%F
1	CN	H	93-98	hallado 54,83 calculado 54,56	2,33 2,29	9,29 9,09		15,84 18,49
2	F	H	(95-98/0,35 mm) C ₁₃ H ₇ F ₄ NO ₃	hallado 51,77 calculado 51,16	2,50 2,31	4,77 4,59	15,73	26,21
3	Br	H	86-87 C ₁₃ H ₇ BrF ₃ NO ₃	hallado 43,44 calculado 43,10	1,78 1,95	3,63 3,87	22,13* 22,07*	15,85 15,74
4	H	H	47-48 C ₁₃ H ₈ F ₃ NO ₃	hallado 55,42 calculado 55,12	3,00 2,85	4,73 4,95		19,85 20,13
5	Cl	Cl	83-86 C ₁₃ H ₆ Cl ₂ F ₃ NO ₃	hallado 44,24 calculado 44,33	1,42 1,72	4,04 3,98	20,15 20,13	15,98 16,19
6	CH ₃	H	58-63,5 C ₁₄ H ₁₀ F ₃ NO ₃	hallado 56,15 calculado 56,57	3,50 3,39	5,29 4,71		18,93 19,18
7	CF ₃	H	72-73 C ₁₄ H ₇ F ₆ NO ₃	hallado 48,33 calculado 47,87	2,09 2,01	3,81 3,99		30,48 32,46

* %Br

412630



EJEMPLO 1

Preparación del éter de 2-ciano-alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo

5. Una solución de hidróxido de potasio (3,2 g, 0,05 mol con pureza de 89,3%) y p-nitrofenol (7,0 g, 0,05 mol) en metanol (25 ml) se agotó a presión reducida. El residuo se disuelve en sulfolano, se agrega 4-cloro-3-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (10,3 g, 0,05 mol) y la solución resultante se calienta a 150°C durante cinco horas. Después
10. de enfriar, la solución se diluye con benceno (350 ml), se lava con agua (6 x 250 ml), se deseca y se elimina el solvente. El residuo (12,5 g) se recristaliza a partir de isopropanol para dar lugar al éter de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo (7,6 g, 49%) con p.f. de
15. 93-98°C. - - - - -

EJEMPLO 2

Preparación del éter de 2,alfa,alfa,alfa-tetrafluoro-p-tolil-4-nitrofenilo

20. a) éter de 2-amino-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo
25. El éter de 2-nitro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo (57,0 g, 0,209 mol) se disuelve en etanol (200 ml) y se agita en atmósfera de hidrógeno dentro de un aparato de Parr en presencia de óxido de platino (100 mg) hasta que la absorción haya sido completa. El catalizador se elimina por filtración y el solvente se agota para dar lugar al éter

412630



de 2-amino-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo (50,3 g, 99%) que se utiliza como tal sin purificación posterior. --

Hallado: C, 61,76; H, 3,65; F, 22,35; N, 5,52

Calculado para $C_{13}H_{10}F_3NO$:

5. C, 61,66; H, 3,98; F, 22,51; N, 5,53

b) éter de 2,alfa,alfa,alfa-tetrafluoro-p-tolilfenilo

10. El éter de 2-amino-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo (25,3 g, 0,1 mol) se agrega a ácido clorhídrico concentrado (100 ml) y la mezcla se enfría a $-15^{\circ}C$. Se agrega goteando y con agitación una solución de nitrito de sodio (7,5 g, 0,1 mol) en agua (5 ml) y, después de un total de dos horas a $-15^{\circ}C$, la solución de cloruro de diazonio se filtra y se trata con una solución de fluoroborato de sodio
15. (25 g, 0,2 mol) en agua (30 ml), procediendo a separar por filtración la sal de fluoroborato densa y al lavado con etanol y éter, secándose entonces al aire, obteniéndose 23,0 g con punto de descomposición de aproximadamente $190^{\circ}C$. La sal se agrega posteriormente en porciones a un matraz que
20. se mantiene en un baño de aceite a $200^{\circ}C$ y, una vez que la descomposición es completa, el residuo se recupera con benceno (150 ml), se lava con agua (4 x 100 ml), se deseca y se elimina el solvente. El residuo (10,3 g) se extrae con isopropanol/hexano para dar lugar a un residuo que por destilación
25. origina el éter de 2,alfa,alfa,alfa-tetrafluoro-p-tolilfenilo (3,4 g, 14%) con p.e. de $90^{\circ}C/0,25$ mm. - - - -

412030



c) éter de 2,alfa,alfa,alfa-tetrafluoro-p-tolil-4-nitrofenilo

5. El éter obtenido en la parte (b) se nitra por medio de la adición, con agitación vigorosa, de una mezcla de ácido nítrico fumante y de ácido sulfúrico concentrado. - -

EJEMPLO 5

Preparación del éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo

10. a) 3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-5-nitrotolueno y 3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-6-nitrotolueno

15. Una mezcla de 3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (430 g, 2,0 moles), ácido sulfúrico concentrado (1200 ml) y ácido nítrico concentrado (1200 ml, exceso) se agita a 90-100°C durante media hora. La mezcla resultante se enfría posteriormente y se desecha la fase ácida. La fase orgánica se lava con agua, solución diluída de bicarbonato de sodio, solución de carbonato de potasio, se deseca y se destila para originar una mezcla aproximadamente igual
20. (456 g, 89%) de 3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-5-nitrotolueno y 3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-6-nitrotolueno con p.e. de 86°C/3 mm. - - - - -

b) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-6-nitro-p-tolilfenilo

25. Una solución de hidróxido de potasio (43,2 g con

412630¹⁴



- pureza de 86%, 0,665 mol) en agua (20 ml) se agrega lentamente a una mezcla de fenol (62,5 g, 0,665 mol) y el producto de (a) anterior (450 g en total, equivalente a 0,665 mol de 3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-5-nitrotolueno) en sulfolano (300 ml) a 30-68°C con agitación. Después de agitar a 42-68°C durante un total de una hora, la mezcla se diluye con hexano (400 ml) y agua (600 ml). Las capas resultantes se separan y la fase acuosa se extrae una vez con hexano. Las fases orgánicas combinadas se lavan con agua y solución diluída de sosa cáustica, se desecan y se elimina el solvente. El residuo (471,3 g) se destila a través de una columna Vigreux con camisa de vacío. La fracción 1 (272,2 g) con p.e. menor de 100°C/0,2 mm consiste esencialmente de 3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-6-nitrotolueno sin reaccionar. La fracción 2 (196,2 g) con p.e. de 109-119°C/0,2 mm consiste esencialmente del éter de difenilo deseado puro. Un pequeño residuo (3,5 g) se desechó. La fracción 2 cristalizada y recristalizada de 2-propanol (600 ml) a 0°C origina el éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-6-nitro-p-tolilfenilo (144 g, 68%) con p.f. de 57-61°C. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

c) éter de 2-amino-6-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo

- Una solución de éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-6-nitro-p-tolilfenilo (150 g, 0,472 mol) en etanol (1200 ml) se agita en atmósfera de hidrógeno dentro de un aparato de Parr en presencia de PtO₂ (600 mg) hasta completar la absorción. El catalizador se separa por filtra-
- 25.

10
14 MAR 1973
BIBLIOTECA

412630

- ción, se elimina el solvente y el residuo se recupera en pentano (600 ml) y se filtra a través de gel de sílice activado (cerca de 15 g) eliminando el solvente después. El residuo se recristaliza a partir de pentano a -20°C para dar
5. lugar al éter de 2-amino-6-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo (94,1 g, 70%) con p.f. de $47-53^{\circ}\text{C}$. - - - - -

d) éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo

- El éter de 2-amino-6-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo (5,8 g, 0,02 mol) se tritura con ácido
10. clorhídrico concentrado (70 ml) para dar lugar a una suspensión del clorhidrato de amina. Se agrega goteando una solución de nitrito de sodio (1,5 g, 0,022 mol) en agua (3 ml) en la suspensión agitada a -15°C , se procede a agitar la
15. mezcla durante quince minutos a de $+3$ a -10°C , luego se filtra a través de un filtro de vidrio poroso. El filtrado se agrega lentamente a una suspensión de cloruro cuproso (3,0 g) en ácido clorhídrico concentrado (20 ml) a de -3 a -10°C , aumentando luego la temperatura lentamente hasta llegar finalmente a 90°C durante un período de veinte minutos. La
20. mezcla resultante se enfría y se neutraliza con bicarbonato de sodio sólido y se extrae con éter. El extracto se lava con agua y solución de carbonato de sodio, se deseca y se agota. El residuo se destila para dar lugar al éter de dife
25. nilo (3,5 g) en la forma de un aceite que cristaliza. El sólido se recupera en pentano (10 ml) y se filtra a través de gel de sílice activado (cerca de 5 g) y se elimina el sol-

412630



vente. El residuo (3,3 g) se recrystaliza a partir de 2-propanol para dar lugar al éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo (2,75 g, 45%) con p.f. de 48-50°C.

5. e) éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo

10. El éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo (1,7 g, 0,0055 mol) se agrega a una mezcla fría (0°C) de ácido sulfúrico concentrado (1,7 g) y ácido nítrico concentrado (1,2 g). La mezcla se calienta a 30-35°C y se agita a esta temperatura durante treinta minutos, luego se diluye con agua y se extrae con benceno/pentano, y el extracto se lava con solución de bicarbonato de sodio y agua, se deseca y se agota. El residuo se combina con el resultado de un experimento similar con 500 mg de material de partida y se recrystaliza a partir de 2-propanol con lo que
15. resulta el éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo (1,9 g, 75%) con p.f. de 83-86°C. - - -

EJEMPLO 6

20. Preparación del éter de alfa⁴,alfa⁴,alfa⁴-trifluoro-1,4-xilil-4-nitrofenilo

a) éter de 2-bromo-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo

25. Una solución de 3-bromo-4-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (143 g, 0,55 mol), fenóxido de potasio (72,6 g, 0,55 mol) en sulfolano (200 ml) se calienta y se



412630

agita tres horas a 165-170°C. La solución se enfría. Se agrega benceno (250 ml) y hexano (250 ml), y la solución se lava con ácido sulfúrico diluido (500 ml), se elimina el solvente y el aceite se destila para dar lugar al éter de

5. 2-bromo-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo (124 g, 71%) con p.e. de 100-105°C/0,45 mm. - - - - -

b) éter de alfa⁴,alfa⁴,alfa⁴-trifluoro-2,4-xililfenilo

El n-butil-litio en solución al 15% en hexano

10. (50 ml, 0,083 mol) se agrega a una solución agitada de éter de 2-bromo-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo (25,36 g, 0,08 mol) y hexano (300 ml) bajo atmósfera de nitrógeno y se agita durante diez minutos a 25°C. Se agrega sulfato de dimetilo (25 g, 0,2 mol) en una sola porción y la mezcla se

15. somete a reflujo moderado durante diez minutos, se vierte en hielo y la fase acuosa se desecha. La solución en hexano se lava con agua, se deseca, se elimina el solvente y el aceite se destila para dar lugar al éter de alfa⁴,alfa⁴,alfa⁴-trifluoro-2,4-xililfenilo con p.e. de 86-88°C/0,3 mm. -

20. c) éter de alfa⁴,alfa⁴,alfa⁴-trifluoro-2,4-xilil-4-nitrofenilo

Una mezcla fría de ácido sulfúrico concentrado (14 ml, 0,25 mol) y ácido nítrico concentrado (14 ml, 0,22 mol) se agrega a una solución agitada de éter de 2-metil-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilfenilo (17,8 g, 0,07 mol) y

25. 1,2-dicloroetano (60 ml) a 6-14°C en setenta y cuatro minu-



412630

5. tos y se agita durante 70 minutos a 10-15°C. La capa de aceite se separa, se lava con agua, solución al 10% de carbonato y dos veces con agua; el solvente se elimina y el producto se cristaliza a partir de hexano-isopropanol para dar lugar al éter de alfa⁴, alfa⁴, alfa⁴-trifluoro-2,4-xilil-4-nitrofenilo (6,3 g, 30%) con p.f. de 58-63,5°C. - - - - -

EJEMPLO 7

Preparación del éter de alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-4-nitrofenilo

10. a) éter de alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoruro-2,4-xililfenilo

Una solución de fenóxido de potasio (15,0 g, 0,1 mol) y 4-cloro-alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoro-m-xileno en sulfolano (50 ml) se calienta durante 60 horas a 140-160°C. La solución se enfría y se agrega benceno (400 ml) y hexano (250 ml), y la solución se lava dos veces con agua (1 litro, 500 ml), dos veces con solución al 10% de carbonato de sodio (cerca de 200 ml cada vez) y con agua, se deseca, se filtra a través de gel de sílice activado (cerca de 25 g), se eliminan los solventes y el residuo se destila para dar lugar al éter de alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoro-2,4-xililfenilo (22,4 g, 73%) con p.e. de 81-85°C/cerca de 1 mm. - - - - -

25. b) éter de alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-4-nitrofenilo

El éter de alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexa-

412630



- fluoro-2,4-xililfenilo (16,1 g, 0,0525 mol), ácido sulfúrico concentrado (12 ml, 0,22 mol), ácido nítrico concentrado (12 ml, 0,19 mol) y dicloruro de etileno (65 ml) se agitan durante 30 minutos a la temperatura ambiente y se permite la separación. La fase de dicloruro de etileno se lava con agua, solución al 10% de carbonato de sodio y con agua, y se elimina el solvente. El aceite residual se disuelve en hexano, se filtra a través de gel de sílice activado (cerca de 25 g) y el solvente se elimina para dar lugar al éter de
5. alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-4-nitrofenilo (11,4 g, 62%) con p.f. de 72-73°C. - - - - -
- 10.

EJEMPLOS 8-13

- Aplicando los procedimientos de los Ejemplos 1 y 2 se preparan otros éteres de difenilo de la Formula I. Entre los compuestos que se preparan mediante estos procedimientos se tienen: - - - - -
- 15.

éter de 6-cloro-alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-4-nitrofenilo, - - - - -

- éter de 2-cloro-6, alfa, alfa, alfa-tetrafluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -
- 20.

éter de alfa, alfa, alfa-trifluoro-2-yodo-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-ciano-6-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -



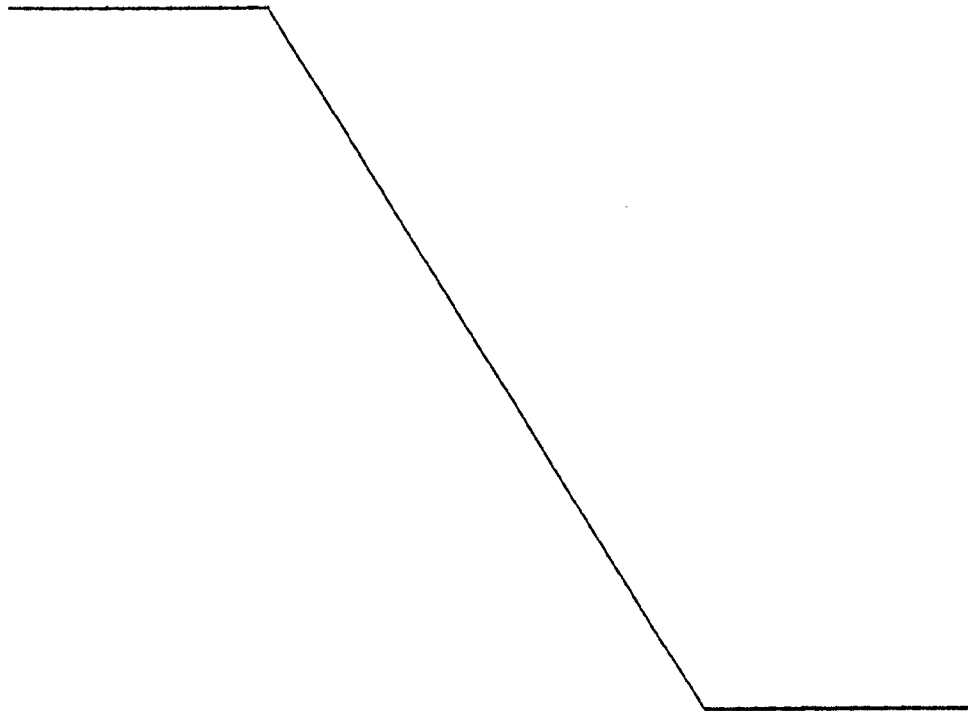
412630

éter de 2-bromo-alfa⁴,alfa⁴,alfa⁴-trifluoro-4,6-xilil-4-nitrofenilo, y - - - - -

éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa,alfa',alfa',alfa'-hexafluoro-4,6-xilil-4-nitrofenilo. - - - - -

5. Estos éteres de difenilo tienen propiedades herbicidas. - - - - -

Es de hacerse notar que los éteres de difenilo preparados y utilizados según la invención también pueden denominarse correctamente utilizando diferentes sistemas de nomenclatura. Por ejemplo, el éter de difenilo del Ejemplo 1 también puede denominarse éter de 2-ciano-4-trifluorometil-4'-nitrodifenilo. - - - - -



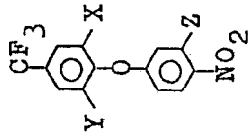
412630



13 . . 1 38 -

TABLA II

Eteres de difenilo - Datos físicos




Ejem plo	X	Y	Z	p. f. (°C)	Análisis					
					%C	%H	%N	%Cl	%F	
1Z	H	H	OC ₂ H ₅	72-75	hallado calculado	54,67 55,05	3,75 3,70	4,19 4,28		15,25 17,42
2Z	Cl	H	OCH ₃	95-100	hallado calculado	48,78 48,33	2,89 2,61	4,01 4,03	9,65 10,20	14,91 16,40
3Z	Cl	H	OC ₂ H ₅	83-84	hallado calculado	49,85 49,80	3,33 3,07	3,68 3,87	9,90 9,80	15,51 15,75
4Z	Cl	H	OC ₃ H _{7-i}	49,5-51	hallado calculado	51,02 51,18	3,58 3,49	3,52 3,73	9,62 9,42	15,58 15,16
5Z	Cl	H	OC ₃ H _{7-ii}	75-76	hallado calculado	51,36 51,18	3,60 3,49	3,62 3,73	9,34 9,42	15,00 15,16
6Z	Cl	H	OC ₄ H _{9-ii}	51-52	hallado calculado	52,07 52,42	4,03 3,88	3,38 3,59	9,28 9,10	14,65 14,63
7Z	CN	H	OC ₂ H ₅	143-145	hallado calculado	54,84 52,18	3,36 3,01	8,01 7,61		15,85 15,48
8Z	CN	H	OC ₃ H _{7-ii}	96,5-98	hallado calculado	55,70 55,74	3,65 3,58	7,56 7,65		15,56 17,68
9Z	CN	H	CH ₃	86-88,5	hallado calculado	55,95 55,90	2,80 2,81	8,62 8,72		17,69

412630



- 39 -

TABLA II (cont.)

Ejem plo	X	Y	Z	p. f. (°C)	Análisis					
					%C	%H	%N	%Cl	%F	
10Z	Cl	H	OCH ₂ CF ₃	78-80	hallado calculado	43,30 43,35	1,77 1,94	3,22 3,37	8,60 8,54	27,60 27,40
11Z	Cl	H	OCH ₂ CH ₂ OH	76-77	hallado calculado	47,53 47,70	2,92 2,94	3,55 3,71	9,88 9,38	14,98 15,09
12Z	Cl	H	OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	62-64	hallado calculado	50,75 50,32	3,82 3,73	3,37 3,45	8,48 8,74	14,00 14,05
13Z	Cl	H	OCOCH ₃	85-89	hallado calculado	47,82 47,90	2,50 2,42	3,65 3,73	9,58 9,44	14,79 15,20
14Z	Cl	H	NHC ₂ H ₅	82-83	hallado calculado	50,01 49,94	3,23 3,35	7,82 7,77	9,95 9,83	15,48 15,80
15Z	Cl	H	N(CH ₃) ₂	82-83	hallado calculado	50,27 49,97	3,46 3,35	7,95 7,77	9,62 9,83	15,50 15,80
16Z	Cl	H	N(C ₂ H ₅) ₂	*170°C/0,01 mm	hallado calculado	52,80 52,50	3,89 4,15	7,10 7,20	9,25 9,12	14,58 14,68
17Z	Cl	H	NHCH ₂ CH ₂ OH	85-87	hallado calculado	46,22 47,82	3,33 3,21	7,06 7,44	8,50 9,42	15,30 15,13
18Z	Cl	H	OCH ₂ CO ₂ H	94-96	hallado calculado	45,96 46,00	2,21 2,32	3,71 3,57	9,17 9,05	13,99 14,56
19Z	Cl	H	OCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	76-77	hallado calculado	48,49 48,60	2,93 3,13	3,25 3,34	8,58 8,46	13,65 13,62
20Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CO ₂ H	108-109	hallado calculado	47,34 47,35	2,63 2,73	3,52 3,45	8,78 8,73	13,70 14,05
21Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CO ₂ C ₂ H ₅	71-72,5	hallado calculado	49,78 49,85	3,40 3,49	3,07 3,23	8,31 8,18	12,90 13,15
22Z	Cl	H		*180-185°C/0,04 mm	hallado calculado	50,61 50,70	3,39 3,50	6,80 6,96	8,95 8,80	13,71 14,15

* punto de ebullición

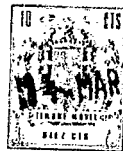


TABLA II (cont.)

Ejem p/lo	X	Y	Z	p. f. (°C)	Análisis					
					hallado calculado	%C	%H	%N	%Cl	%F
23Z	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	74-76	hallado calculado	50,44 50,60	3,27 3,25	3,36 3,47	8,81 8,75	14,49 14,12
24Z	Cl	H	$\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$	aceite	hallado calculado	48,07 50,60	3,26 3,25	3,17 3,47	8,18 8,75	14,26 14,12
25Z	Cl	H	OCONHCH_3	85-88	hallado calculado	45,57 46,10	3,21 2,58	8,02 7,18	9,48 9,08	14,76 14,60
26Z	Cl	H	NHCOO_2H_5	aceite	hallado calculado	49,50 49,40	3,14 3,12	7,01 7,20	9,12 9,12	14,71 14,68
27Z	Cl	H	NHCOCH_2Cl	aceite	hallado calculado	44,51 44,03	1,85 2,22	6,60 6,85	17,34 17,33	14,90 13,93
28Z	Cl	H	CH_3	*135°C/0,08 mm	hallado calculado	50,91 50,70	2,81 2,73	4,31 4,22	10,63 10,69	16,95 17,19
29Z	Cl	H	Cl	*153°C/0,24 mm	hallado calculado	44,15 44,34	1,58 1,72	4,09 3,98	18,13 20,14	18,48 16,19
30Z	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$	49-53	hallado calculado	47,88 49,30	2,50 2,84	3,32 3,60	10,58 9,11	14,82 14,63
31Z	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	59-64	hallado calculado	47,49 49,00	3,32 3,35	3,35 3,58	8,88 9,05	14,73 14,58
32Z	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	42-45	hallado calculado	47,09 47,12	2,95 3,21	3,34 3,44	8,80 8,69	14,05 13,98
33Z	Cl	H	$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7\text{-n})_2$	aceite	hallado calculado	54,04 54,75	4,62 4,84	6,34 6,72	8,71 8,50	13,55 13,67
34Z	Cl	H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	127,5-129,5	hallado calculado	43,53 43,69	2,71 2,98	2,99 3,19	8,27 8,06	13,19 12,96
35Z	Cl	H	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	aceite	hallado calculado	48,95 49,18	3,65 3,61	7,18 7,17	9,29 9,07	14,87 14,59

* punto de ebullición

412630



1973. - 41 -

TABLA II (cont.)

Ejem plo	X	Y	Z	p.f. (°C)	Análisis					
					%C	%H	%N	%Cl	%F	
36Z	Cl	H	NHCONHCH ₃	204-208	hallado calculado	46,52 46,22	2,56 2,85	10,76 10,78	9,40 9,10	14,47 14,63
37Z	Cl	H	NHCOSC ₂ H ₅	111-112	hallado calculado	45,76 45,66	2,88 2,88	6,77 6,66	8,58 8,42	13,24 13,55
38Z	Cl	H	N(COSC ₂ H ₅) ₂	99-100	hallado calculado	45,08 44,84	3,14 3,17	5,53 5,50	7,20 6,97	11,03 11,20
39Z	Cl	H	CN	95-103	hallado calculado	49,92 49,05	1,82 1,77	7,68 8,18	11,57 10,35	15,69 16,65
40Z	Cl	H	CO ₂ H	140-150	hallado calculado	46,26 46,50	1,86 1,95	3,45 3,87	11,03 9,82	14,48 15,78
41Z	Cl	H	CO ₂ CH ₃	aceite	hallado calculado	47,77 47,90	2,64 2,42	3,48 3,73	10,49 9,45	12,93 15,20
42Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CO ₂ CH ₃	68-70	hallado calculado	48,58 48,60	2,98 2,98	3,15 3,35	8,58 8,43	13,73 13,58
43Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CONH ₂	108-111	hallado calculado	47,61 47,50	3,21 2,99	6,70 6,93	8,98 8,78	14,37 14,10
44Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CONHCH ₃	121-126	hallado calculado	48,68 48,80	3,53 3,37	6,54 6,70	8,78 8,48	13,72 13,62
45Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CON(CH ₃) ₂	83-85	hallado calculado	50,17 50,00	3,78 3,73	6,25 6,48	8,37 8,20	13,22 13,18
46Z	Cl	H	N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ OH		hallado calculado	50,44 50,27	3,99 4,10	6,92 6,89	8,76 8,86	14,08 14,18
47Z	Cl	H	N(C ₂ H ₅)CONHCH ₃	127,5-128,5	hallado calculado	49,51 48,87	3,91 3,62	9,95 10,06	8,64 8,49	12,60 13,64
48Z	Cl	Cl	OC ₂ H ₅	100,5-102	hallado calculado	45,26 45,47	2,43 2,54	3,36 3,54	18,00 17,90	12,33 14,39

412630



EJEMPLO 3Z

Preparación del éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo

Método A

5. a) 1,3-bis(2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)benceno

Una solución de hidróxido de potasio (3,26 g, 0,05 mol, 85%) en agua (cerca de 3 g) se agrega goteando lentamente en una solución de resorcinol (2,75 g, 0,025 mol) y 3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (10,75 g, 0,05 mol) en sulfolano (125 ml) a 150-160°C con agitación. Cuando la incorporación se ha completado, la mezcla de reacción fuertemente colorida se agita a 150-160°C durante la noche, luego se enfría, se diluye con benceno (200 ml) se lava cuidadosamente con agua (700 ml). Se agrega hexano (200 ml) y la mezcla se lava con agua (600 ml), ácido sulfúrico diluido (600 ml), solución diluida de hidróxido de sodio (600 ml) y agua (600 ml), se deseca y se elimina el solvente para dar lugar al 1,3-bis(2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)benceno (8,6 g, 65%) con p.e. de 160-170°C/0,1 mm. - - -

20. b) 1,3-bis(2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)-4-nitrobenceno

El 1,3-bis(2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)benceno (12 g, 0,0255 mol) se agrega a una mezcla de ácido nítrico concentrado (12 g) y ácido sulfúrico (15 g) a la temperatura de 5°C. Luego se deja que la temperatura au-

412630



mente a 25-30°C mediante agitación manual y ligero enfriamiento en un baño de hielo, y después de 10-20 minutos solidifica el aceite. La mezcla se recupera con agua/benceno (400 ml)/hexano (400 ml) y la fase orgánica se lava con

5. agua, se deseca, se filtra a través de gel de sílice activo (aproximadamente 20 g) y se eliminan los solventes. El residuo se recrystaliza a partir de isopropanol para dar lugar al 1,3-bis(2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)-4-nitrobenceno (7,4 g, 56%) con p.f. de 110-111,5°C. - - -

10. c) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo

Una solución al 10% de hidróxido de potasio en etanol (10 ml) se agrega a una solución de 1,3-bis(2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)-4-nitrobenceno (2 g, 0,0039 mol) en dioxano (20 ml). Después de cuarenta minutos a la temperatura ambiente, la solución se calienta a 45°C durante 8 minutos, luego se enfría, se diluye con benceno (50 ml) y hexano (50 ml) y se lava con agua (3 x 100 ml), se deseca y se eliminan los solventes. El residuo se recrystaliza a partir de isopropanol para dar lugar al éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo (1,21 g, 86%) con p.f. de 83-84°C. - - - - -

15.

20.

Método B

25. a) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-hidroxifenilo

Una mezcla de la sal de dipotasio de resorcinol (186,3 g, 1 mol), 3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolue

412630



no (53,7 g, 0,25 mol) y sulfolano (100 ml) se agita durante 30 horas a 140-160°C. - - - - -

5. Se agregan benceno (500 ml) y agua (200 ml) y la fase orgánica se lava con agua (3 x 200 ml), se diluye con hexano (500 ml) y se lava nuevamente con agua, se deseca, se filtra a través de gel de sílice activado (15 g), se eliminan los solventes y el residuo se destila para dar lugar al éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-hidroxi-fenilo (45,1 g, 62%) con p.e. de 112-124°C/0,3 mm. - - -

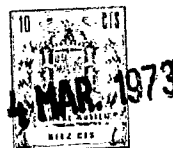
10. b) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-acetoxifenilo

15. Una mezcla de éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-hidroxifenilo (184 g) y anhídrido acético (334 g) se calienta en un baño de vapor durante 1 hora y se enfría. La mezcla se lava con solución al 5% de carbonato de sodio (2 x 500 ml) y se destila para resultar en el éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-acetoxifenilo (84 g, 40%) con p.e. de 107-117°C/0,09 mm. - - - - -

20. c) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-acetoxi-4-nitrofenilo

25. Una solución del éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-acetoxifenilo (249 g, 0,75 mol) en 1,2-dicloroetano (1200 ml) se agita durante 2,2 horas a 20-30°C con una mezcla enfriada de ácido sulfúrico concentrado (276 g) y ácido nítrico (227 g, 70%). Se agrega hexano (700 ml) y la capa de aceite se lava una vez con agua, 3 ve

412630



ces con bicarbonato de sodio en solución diluida y una vez más con agua, se deseca, se filtra a través de gel de sílice activado (cerca de 40 g) y se eliminan los solventes. El producto se cristaliza a partir de hexano-benceno para dar lugar al éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-acetoxi-4-nitrofenilo (207,5 g, 73%) con p.f. de 83-89°C.

d) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-hidroxi-4-nitrofenilo

Una solución de éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-acetoxi-4-nitrofenilo (204,9 g, 0,545 mol) en metanol (2900 ml) se agita durante 1 hora a 20°C con carbonato de potasio (103 g, 0,745 mol). Se elimina el 90% del metanol; se agrega benceno (1 litro), solución de ácido sulfúrico al 7-8% (1600 ml) y se agita durante 1,5 horas a 25°C. La capa de aceite se lava dos veces con agua (200 ml en cada una), se deseca, se filtra a través de gel de sílice activado (40 g), se eliminan los solventes y el residuo se cristaliza a partir de hexano para dar lugar al éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-hidroxi-4-nitrofenilo (165,3 g, 90%) con p.f. de 68,5-73°C. - - - -

e) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo

Una solución del éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-hidroxi-4-nitrofenilo (60 g, 0,018 mol, 73% de pureza) y dimetilformamida (100 g) se transforma en el fenóxido de potasio y se agita con bromuro de etilo (35 g,



412630

- 0,32 mol) durante 3 horas a 60°C y durante 5 horas a 80°C. Se agrega percloroetileno (150 g) y la solución se lava dos veces con agua (cerca de 250 ml en cada vez) a 50°C. Los solventes se eliminan para dar lugar al éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo (56 g, 83%, pureza de 71%). - - - - -
- 5.

EJEMPLO 7Z

Preparación del éter de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo

10. Una solución de hidróxido de potasio (2,6 g, 0,04 mol) al 87,3% de pureza y 3-etoxi-4-nitrofenol (7,3 g, 0,04 mol) en metanol (30 ml) se agota hasta sequedad a presión reducida. El residuo de 3-etoxi-4-nitrofenóxido de potasio se disuelve en sulfolano (200 g) y se agrega 4-cloro-3-cianobenzotrifluoruro (8,2 g, 0,04 mol). La cromatografía de gas-líquido muestra que la reacción es completa después de agitar a 110°C durante 4,5 horas y a 135°C durante 2,5 horas. La mezcla de reacción se enfría y se vierte en agua desionizada y el precipitado formado se separa por filtración y se seca al aire. La recristalización a partir de isopropanol resulta en el éter de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo (7,4 g, 53%) con p.f. de 143-145°C. - - -
- 15.
- 20.

EJEMPLO 14Z

Preparación del éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etilamino-4-nitrofenilo

25.

Una solución de 1,3-bis(2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)-4-nitrobenzoceno (12,8 g, 0,025 mol) y

412630



5. etilamina (6,7 g, 0,15 mol) en dioxano (120 ml) se calienta en un recipiente de presión durante 4,5 horas a 50-55°C y durante 4,3 horas a 90-95°C. Se agrega benceno (200 ml), hexano (70 ml) y agua (500 ml) y la fase orgánica se lava con agua (500 ml), solución al 10% de bicarbonato de sodio (200 ml) y agua (200 ml), se deseca, se filtra a través de gel de sílice activado (25 g), se eliminan los solventes y el residuo se cristaliza a partir de hexano para resultar en el éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etilamino-4-nitrofenilo (7,9 g, 88%) con p.f. de 82-83°C. - - - -

EJEMPLO 16Z

Preparación del éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-dietilamino-4-nitrofenilo

15. Una solución de 1,3-bis(2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)-4-nitrobenceno (12,8 g, 0,025 mol) en p-dioxano (130 ml) se calienta bajo condiciones de reflujo durante 26 horas a 65-95°C, con dietilamina (50 g, 0,66 mol). Se agrega benceno (aproximadamente 200 ml) y agua (cerca de 500 ml) seguido de hexano (cerca de 70 ml), y la capa de aceite se separa, se lava con agua (500 ml), solución al 10% de bicarbonato de sodio (200 ml) y agua (200 ml), se deseca, se filtra a través de gel de sílice activado (cerca de 25 g) y se eliminan los solventes. El aceite residual se destila al vacío para dar lugar al éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-dietilamino-4-nitrofenilo (8,15 g, 84%) con p.e. de 180-190°C/0,01 mm. - - - - -

412630



EJEMPLO 20Z

Preparación del éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(1-carboxietoxi)-4-nitrofenilo

5. El éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(1-carboxietoxi)-4-nitrofenilo (8,6 g, 0,02 mol), etanol (8 ml), dioxano (8 ml), hidróxido de potasio al 86% (2,6 g, 0,04 mol) y agua (100 ml) se calientan a 90-95°C durante 30 minutos. Se agrega éter (200 ml) y agua (200 ml) y la mezcla se acidula con ácido sulfúrico diluido, la capa acuosa se extrae tres veces con éter (200 ml cada vez), se deseca y el éter se elimina para dar lugar al éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(1-carboxietoxi)-4-nitrofenilo (6,4 g, 79%) con p.f. de 108-109°C. - - - - -

EJEMPLO 21Z

15. Preparación del éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(1-carboxietoxi)-4-nitrofenilo

20. El 2-nitro-5-(2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)fenóxido de potasio (7,4 g, 0,02 mol), 2-bromopropionato de etilo (3,6 g, 0,02 mol) y sulfolano (50 ml) se calientan durante 1,5 horas a 90-95°C. Se agrega benceno (100 ml) y hexano (100 ml), y la solución se lava con solución diluida de carbonato de sodio y luego con agua, se deseca y se eliminan los solventes. El residuo se cristaliza a partir de pentano para dar lugar al éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(1-carboxietoxi)-4-nitrofenilo (0,2 g, 71%) con p.f. de 71-74°C. - - - - -

412630



EJEMPLO 41Z

Preparación del éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-carbometoxi-4-nitrofenilo

a) 3-ciano-4-nitrofluorobenceno

5. El m-fluorobenzonitrilo (96,8 g, 0,8 mol) se agrega en 2,5 horas a una mezcla de ácido sulfúrico concentrado (600 ml) y nitrato de potasio (80,9 g, 0,8 mol) a 3-6°C y luego se deja calentar a 25°C. La mezcla se vierte sobre hielo en trozos (3000 ml), se extrae con cloroformo (5 x 250 ml), se deseca y se elimina el solvente. El residuo se extrae con pentano y se deseca para dar lugar al 3-ciano-4-nitrofluorobenceno (115 g, 86,5%) con p.f. de 102-104°C. - -

b) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-ciano-4-nitrofenilo

15. El fenóxido de potasio del 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-cresol (13,5 g, 0,0688 mol) preparado en sulfolano a 5°C se agrega a una solución de 3-ciano-4-nitrofluorobenceno (11,4 g, 0,688 mol) en sulfolano a 120°C durante un período de tiempo de 4 horas, se agita durante 18 horas y se enfría. Se agrega benceno (200 ml) y hexano (100 ml), y la solución se lava con agua (5 x 250 ml), se deseca, se filtra y se eliminan los solventes. El residuo se cristaliza para resultar en el éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-ciano-4-nitrofenilo (16,3 g, 69%) con p.f. de 95-103°C, 85% de pureza. - - - - -

c) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-carboxi-4-nitrofenilo

412630



El éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-ciano-4-nitrofenilo (11,2 g, 0,0327 mol), ácido acético (25 ml) y ácido bromhídrico (12 ml, pureza de 47,8%) se calientan en un recipiente a 120°C y a presión durante 2 días, se vierten sobre hielo triturado y se extrae con benceno (2 x 150 ml). La solución en benceno se deseca, se filtra y se elimina el solvente; el residuo se cristaliza a partir de pentano para resultar en el éter de 2-cloro-alfa, alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-carboxi-4-nitrofenilo (7,5 g, 63,5%) con p.f. de 140-150°C, pureza de 85%. - - - - -

d) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-carbometoxi-4-nitrofenilo

A través de una solución de éter de 2-cloro-alfa, alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-carboxi-4-nitrofenilo (2,3 g, 0,0064 mol) en metanol (50 ml) se hace burbujear cloruro de hidrógeno durante 10 horas a 32°C, se agita durante la noche y se elimina el solvente para resultar en el éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-carbometoxi-4-nitrofenilo (1,5 g, 40%). - - - - -

20. EJEMPLO 43Z

Preparación del éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(1-carbamoiletoksi)-4-nitrofenilo

a) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(1-cloroformiletoksi)-4-nitrofenilo

25. El éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-to-



412630

lil-3-(1-carboxietoxi)-4-nitrofenilo (34,8 g, 0,086 mol),
 cloruro de tionilo (20,4 g, 0,172 mol) y benceno (150 ml)
 se agitan durante 5 horas a 95°C y durante 16 horas a 25°C.
 El benceno se elimina para dar lugar al éter de 2-cloro-
 5. alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-3-(1-cloroformiletoxi)-4-ni-
 trofenilo (33,4 g, 92%). - - - - -

b) éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-to-
lil-3-(1-carbamoiletoxi)-4-nitrofenilo

Una solución de éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-
 10. trifluoro-p-tolil-3-(1-cloroformiletoxi)-4-nitrofenilo
 (4,2 g, 0,01 mol) en éter (50 ml) se agrega a una solución
 en éter (200 ml) saturada con amoníaco gaseoso a 0°C. Des-
 pués de 30 minutos, se agrega agua (100 ml) y la capa de
 éter se separa. La fase acuosa se extrae con éter (3 x 200
 15. ml) y los extractos combinados se desecan, se filtran a tra-
 vés de gel de sílice activado (cerca de 20 g) y se elimina
 el solvente, obteniéndose en esta forma el éter de 2-cloro-
 alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-3-(1-carbamoiletoxi)-4-ni-
 trofenilo (2,4 g, 60%), con p.f. de 108-111°C. - - - - -

20.

EJEMPLO 47Z

Preparación del éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-
tolil-3-(3-metil-1-etilureído)-4-nitrofenilo

a) éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-to-
lil-3-(N-etilcloroformamido)-4-nitrofenilo

25.

Una mezcla de éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-tri-
 fluoro-p-tolil-3-etilamino-4-nitrofenilo (3,6 g, 0,01 mol),

412630

14 MAR 1973

fosgeno (18,9 g, 0,19 mol), 2,6-lutidina (2,2 g, 0,01 mol) y benceno (cerca de 130 ml) se calienta en un recipiente a presión durante 64 horas a 90-95°C. La mezcla se enfría, se filtra y se elimina el solvente para dar lugar al éter de

5. 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(N-etilcloroformamido)-4-nitrofenilo. - - - - -

b) éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(3-metil-1-etilureido)-4-nitrofenilo

Una solución de éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(N-etilcloroformamido)-4-nitrofenilo

10. (4,4 g, 0,01 mol), metilamina (3,3 g, 0,11 mol) y benceno (cerca de 60 ml) se deja reposar durante 25 minutos a 0°C, se filtra y se elimina el solvente. Se agrega benceno (cerca de 100 ml) y hexano (50 ml), y la solución se lava con

15. agua (100 ml) y solución acuosa al 10% de carbonato de sodio (2 x 100 ml), se deseca y el producto se absorbe en gel de sílice activado (cerca de 25 g). El producto se eluye con una mezcla de benceno (400 ml) y metanol (40 ml), se eliminan los solventes y el producto se recristaliza para dar

20. lugar al éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-(3-metil-1-etilureido)-4-nitrofenilo (2,6 g, 62%) con p.f. de 127,5-128,5°C. - - - - -

EJEMPLO 48Z

25. Preparación del éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo

a) 3,4-dicloro-5-nitro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-tolueno



412630

5. El 3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (862 g, 4,0 moles) se agrega a una mezcla agitada de ácido sulfúrico concentrado (4400 g) y ácido nítrico (3400 g) a 35°C. La mezcla se agita durante 70 minutos a 95°C y se deja reposar para que se separe. La capa de aceite se lava una vez con agua y dos veces con solución al 5% de carbonato de sodio, se deseca y se somete a la destilación fraccionada para dar lugar al 3,4-dicloro-5-nitro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (188 g, 18%) con p.e. de 115-118°C/15 mm, pureza de 88%. - - - - -
- 10.

b) 5-amino-3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno

15. Una cantidad de 500 ml de solución etanólica conteniendo 3,4-dicloro-5-nitro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (188 g, 0,72 mol) y óxido de platino (catalizador de Adam) (0,2 g) se reduce a la temperatura ambiente en un aparato de hidrogenación a presión baja para resultar en el 5-amino-3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (129,9 g, 78%) con p.e. de 65-70°C/1-2 mm. - - - - -

20. c) 3,4,5-tricloro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno

25. Una solución de nitrito de sodio (39 g) en agua (85 ml) se agrega durante un período de 1 hora a una solución de 5-amino-3,4-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (117,5 g, 0,51 mol) en 1700 ml de ácido clorhídrico concentrado a -6°C y la solución se agita durante 1 hora y luego se filtra. El filtrado se agrega a una solución de cloruro



412630

cuproso (76,5 g) en ácido clorhídrico concentrado (500 ml) durante un período de tiempo de 5 minutos a 0-8°C y se calienta gradualmente a 80°C durante 80 minutos. La mezcla de reacción se enfría a 35°C y se extrae con hexano (2 x 300 ml). El extracto se lava con agua, solución al 2% de hidróxido de sodio, se deseca y se destila para resultar en el 3,4,5-tricloro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (70 g, 55%) con p.e. de 82-86°C/10 mm y 95% de pureza. - - - - -

5.

d) 1,3-bis(2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)benceno

10.

Una mezcla de 3,4,5-tricloro-alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (10 g, 0,04 mol) y la sal de dipotasio del 1,3-dihidroxibenceno (4 g, 0,021 mol) en 150 ml de sulfolano se agita y se calienta durante 70 minutos a una temperatura cercana a 120°C. La mezcla de reacción enfriada se diluye con benceno (350 ml) y se lava una vez con agua (1000 ml); se incorpora hexano (200 ml) y la solución se lava con agua (3 x 500 ml), se deseca, se filtra a través de gel de sílice activado (cerca de 25 g) y se eliminan los solventes.

15.

El aceite residual se cristaliza a partir de una mezcla de pentano y benceno para resultar en el 1,3-bis(2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)benceno (5,3 g, 49%) con p.f. de 121-122°C. - - - - -

20.

e) 1,3-bis(2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)-4-nitrobenceno

25.

Una mezcla enfriada de ácido sulfúrico concentra-

412630



- do (6,5 ml) y ácido nítrico (4,4 ml) se agrega con agitación a una solución enfriada con hielo de 1,3-bis(2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)benceno (11,1 g, 0,021 mol) en 1,2-dicloroetano (30 ml). Después de 30 minutos a la temperatura ambiente, se dejan separar las fases y la fase orgánica se lava dos veces con agua. Se agrega benceno (200 ml) y la solución se lava dos veces con solución diluída de carbonato de sodio, se deseca, se filtra a través de gel de sílice activado (cerca de 25 g) y se eliminan los solventes. Los cristales residuales se trituran con pentano, se filtran y se desecan para obtener el 1,3-bis(2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)-4-nitrobenceno (9,9 g, 82%) con p.f. de 137,5-140,5°C y 90% de pureza. - -
- 5.
- 10.

15. f) éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo

- Una solución de hidróxido de potasio al 86% (1,9 g, 0,029 mol) en etanol (20 ml) se agrega a una solución de 1,3-bis(2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)-4-nitrobenceno (8,0 g, 0,014 mol) en p-dioxano (70 ml) y se calienta durante 1 hora a 50°C. La solución se enfría y se agrega benceno (cerca de 250 ml), recolectando los cristales de 2-nitro-5-(2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-toliloxi)fenóxido de potasio (2,9 g, 52%). El tratamiento con ácido resulta en el fenol libre, es decir éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-hidroxi-4-nitrofenilo (2,0 g, 40%) con p.f. de 84,5-86,5°C. Este fenol (1,7 g, 0,0046 mol) se vuelve a transformar en la sal de potasio,
- 20.
- 25.

412630



se disuelve en dimetilformamida (20 ml) y se trata con yoduro de etilo (1,2 g, 0,0077 mol) durante 2,5 horas a 50-70°C. La mezcla de reacción se diluye con benceno (cerca de 100 ml) y hexano (cerca de 50 ml), se lava con agua (3 x 100 ml), se deseca, se filtra a través de gel de sílice activado (cerca de 15 g) y se eliminan los solventes para dar lugar al éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo (0,8 g, 44%) con p.f. de 100,5-102°C. - -

5.

A partir del filtrado de los 2,9 g de fenóxido se recupera el éter de etil-2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolilo (3,0 g, 82%) con p.e. de 78°C/5 mm y una cantidad adicional del producto éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo (0,35 g, 6%) con p.f. de 88-93°C. - - - - -

10.

EJEMPLOS 49 a 64

15.

Aplicando los procedimientos de los Ejemplos se pueden preparar otros éteres de difenilo de la fórmula I. Entre los compuestos que se preparan mediante estos procedimientos son de mencionarse los siguientes: - - - - -

20.

éter de alfa,alfa,alfa,alfa',alfa',alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-3-etoxi-4-nitrofenilo - - - - -

éter de alfa⁴,alfa⁴,alfa⁴-trifluoro-2,4-xilil-3-n-propoxi-4-nitrofenilo - - - - -

25.

éter de 2-cloro-6,alfa,alfa,alfa-tetrafluoro-p-tolil-3-etil-4-nitrofenilo - - - - -



412630

- éter de 2-yodo-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-
3-metoxi-4-nitrofenilo - - - - -
- éter de 2-cloro-6-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluoro-
p-tolil-3-metiltio-4-nitrofenilo - - - - -
- 5. éter de 2-bromo-alfa⁴,alfa⁴,alfa⁴-trifluoro-4,6-
xilil-3-etoxi-4-nitrofenilo - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa,alfa',alfa',alfa'-
hexafluoro-4,6-xilil-3-metoxi-4-nitrofenilo - - -
- 10. éter de 2-bromo-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-
3-etoxi-4-nitrofenilo - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-
3-n-butil-4-nitrofenilo - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-
3-bromo-4-nitrofenilo - - - - -
- 15. éter de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-
3-acetoxi-4-nitrofenilo - - - - -
- éter de 2-bromo-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-
3-dietilamino-4-nitrofenilo - - - - -
- 20. éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-to
lil-3-etilamino-4-nitrofenilo - - - - -
- éter de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil-
3-(1-carbetoxietoxi)-4-nitrofenilo - - - - -



412630

éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-
3-carbometoxi-4-nitrofenilo, y - - - - -

éter de 2-bromo-alfa, alfa, alfa-trifluoro-p-tolil-
3-carboxi-4-nitrofenilo. - - - - -

5. Estos éteres de difenilo tienen propiedades herbi-
cidas. - - - - -

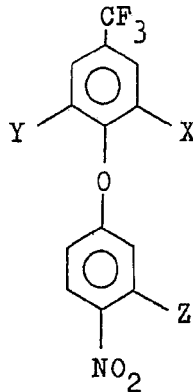
N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España,
sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

10.

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para preparar compuestos herbi-
das, caracterizado por preparar un compuesto de éter de di-
fenilo trifluometilsubstituido de la fórmula: - - - - -



en la cual X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno,

mlce



412630

un grupo trifluometilo, un grupo alquilo (C₁-C₄)
o un grupo ciano, - - - - -

5. Y es un átomo de halógeno, un grupo trifluometi-
lo o, excepto cuando X es cloro, un átomo de
hidrógeno, y - - - - -

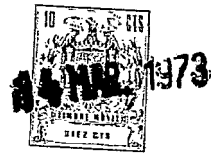
Z es hidrógeno, - - - - -

por medio de un proceso que implica, como uno de los reac-
cionantes, un compuesto fenólico, tal como un fenol substi-
tuido o resorcinol, o una sal de un compuesto fenólico. -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque X es como se ha definido en la reivindi-
cación 1, Y es hidrógeno, halógeno o trifluometilo y Z es
alcoxi (C₁-C₆), alquilo (C₁-C₄), halógeno o alquiltío
(C₁-C₄). - - - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque X es como se ha definido en la reivindi-
cación 1, Y es hidrógeno, halógeno o trifluometilo y Z es un
grupo alcoxi substituido con alcoxi (C₁-C₄), hidroxi, carbo-
xi o carbalcoxi; un grupo amino substituido con un grupo
20. dialquilcarbamoilo, uno o dos grupos alquilo que contribu-
yen preferentemente a un total de no más de 4 átomos de car-
bono entre ambos, un grupo alcanóilo o un grupo carbalcoxi;
un grupo carboxi; un grupo carbalcoxi; un grupo carboxial-
quilo; o un grupo carbalcoxialquilo. - - - - -

mge



412630

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X es como se ha definido en la reivindicación 1, Y es hidrógeno, halógeno o trifluometilo y Z es alquilo sustituido con un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi (C₁-C₄) o un átomo de halógeno; carboxi, carboxialcoxi o carboxialquilo todos en forma de sal; ciano; alcanoiloxi opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; carbamoiloxi opcionalmente sustituido con alquilo; amino sustituido en el cual los sustituyentes forman un grupo heterocíclico; alquil(hidroxialquil o alquilcarbamoil)amino; alquilcarbamoilamino; amino sustituido en el cual uno o ambos hidrógenos están sustituidos con hidroxialquilo, alquilcarbonilo, haloalquilcarbonilo, alquil- o dialquiltiocarbonilo; o alcoxi sustituido con halógeno, alquilamino, dialquilamino, alcanoílo, epoxi, alquiltío, alquilsulfonilo, carbamoílo, alquilcarbamoílo o dialquilcarbamoílo. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque X es cloro, Y es hidrógeno y Z es etoxi.

- 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque X es cloro, Y es hidrógeno y Z es carbalcoxi (C₁-C₄). - - - - -
- 20.

7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque X es cloro, Y es hidrógeno y Z es carbalcoxi que tiene hasta 4 átomos de carbono. - - - - -

- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque Z es (1-carbetoxi)etoxi. - - - - -
- 25.

mg



412630

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque comprende hacer reaccionar (a) fenol, (b) un fenol adecuadamente substituido o (c) una sal potásica o sódica de (a) o (b) con un halobenceno o un halobenceno adecuadamente substituido, haciéndose reaccionar adicionalmente el éter así obtenido de modo que se proporcione un éter de difenilo que tiene los substituyentes requeridos en el anillo. - - - - -

5.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque comprende utilizar como material de partida un polifeniléter substituido con trifluometilo que no tenga todas las representaciones deseadas de X, Y y Z y hacer reaccionar adicionalmente dicho polifeniléter de modo que se proporcione un difeniléter que tenga todas las representaciones deseadas de X, Y y Z. - - - - -

10.

15.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha reacción adicional incluye la introducción en un anillo de fenilo del requerido substituyente nitro. - - - - -

12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho material de partida contiene un grupo nitro como substituyente del anillo que se reduce a un grupo amino que entonces se convierte en un grupo haluro de diazonio el cual finalmente se convierte en un substituyente de halógeno deseado. - - - - -

20.

25.

mE

412630



13.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
 dicaciones 1-3, 5-7 y 9-12, caracterizado porque incluye la
 etapa adicional de formular el éter de difenilo deseado en
 una composición herbicida mediante el uso de un coadyuvante
 5. que es un vehículo sólido y/o líquido, un agente tensioacti-
 vo, un agente adhesivo u otro pesticida agrícola. - - - - -

14.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS HER-
 BICIDAS". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la
 presente memoria que consta de sesenta y dos hojas, folia-
 das y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 14 MAR. 1973
 P.A. M. CURELL SUÑOL

Curell

ME

maf.