



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 421.645	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 20.12.73	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
58692/72	20 de diciembre de 1.972	INGLATERRA
6392/73	9 de febrero de 1.973	"
6393/73	9 de febrero de 1.973	"
6394/73	9 de febrero de 1.973	"
6395/73	9 de febrero de 1.973	"
23046/73	15 de mayo de 1.973	"
23047/73	15 de mayo de 1.973	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLARIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	----------------------------------	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS DERIVADOS DE DIFENILAMINAS CON EFECTOS PESTICIDAS.

(71) SOLICITANTE (ES)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra

(72) INVENTOR (ES)

Charles Brian Barlow

Int. Cl.²: C07C 11/00

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE PP.25705/25867/25868/25869/25870/26132/26133-SPAIN.

Memoria Descriptiva

sobre:

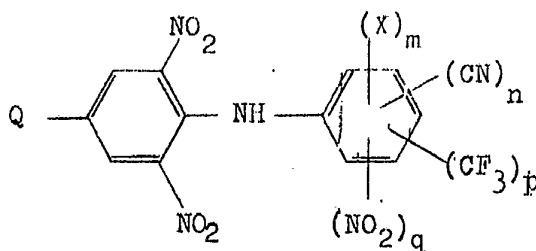
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS DERIVADOS DE DIFENILAMINAS CON EFECTOS PESTICIDAS.-

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.-

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos derivados de difenilamina, útiles como agentes pesticidas.

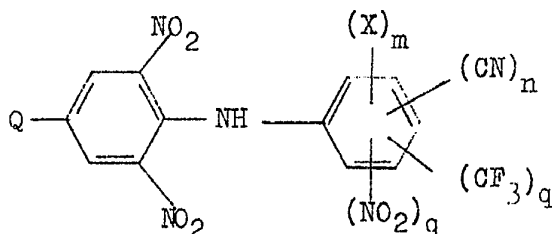
Por lo tanto, la presente invención proporciona

5. derivados de difenilamina de fórmula:



5. en la que o bien (a) Q representa un grupo ciano o trifluorometilo y X representa un átomo de halógeno, m es un entero de 0 a 3, n es 0 ó 1, p es un entero de 0 a 2 y q es un entero de 0 a 3, siendo la suma de m, n, p y q un entero de 2 a 5; o bien (b) Q representa un grupo nitro y X representa un átomo de halógeno, m es un entero de 0 a 3, n es 0 ó 1, p es un entero de 0 a 2, q es un entero de 0 a 3, siendo la suma de n y p un entero de 1 a 3 y siendo la suma de m, n, p y q un entero de 2 a 5.
- 10.

Un grupo preferido de derivados de difenilamina, según la presente invención, son aquellos de fórmula:



15. en la que Q representa un grupo ciano o trifluorometilo, y X representa un átomo de halógeno, m es un entero de 0 a 3, n es 0 ó 1, p es un entero de 0 a 2 y q es un entero de 0 a 3, siendo la suma de m, n, p y q un entero de 2 a 5.

20. Los compuestos según la invención incluyen aquellos mostrados en la siguiente Tabla I, en la cual se indican los valores para los radicales Q, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵.

Los compuestos corresponden a la fórmula:

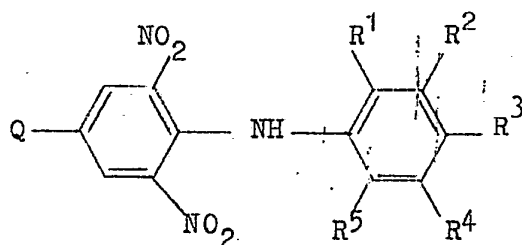


TABLA I

Compuesto No.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	CF ₃	Cl	H	NO ₂	H	Cl
2	CN	Cl	H	NO ₂	H	Cl
3	CF ₃	NO ₂	H	NO ₂	H	H
4	CF ₃	CF ₃	H	NO ₂	H	H
5	CF ₃	Cl	H	Cl	H	Cl
6	CN	CF ₃	H	NO ₂	H	H
7	NO ₂	CF ₃	H	NO ₂	H	H
8	CF ₃	NO ₂	H	CF ₃	H	H
9	CF ₃	Cl	H	Cl	H	H
10	CF ₃	Cl	H	H	H	Cl
11	CF ₃	Cl	H	NO ₂	H	NO ₂
12	CF ₃	Cl	H	NO ₂	H	H
13	CF ₃	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂
14	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	H
15	CF ₃	NO ₂	H	CN	H	NO ₂
16	CF ₃	Cl	H	NO ₂	Cl	H
17	CN	Br	H	CF ₃	H	Br
18	CF ₃	Cl	H	NO ₂	H	Br

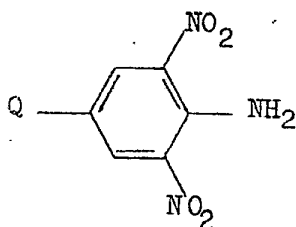
TABLA I (Continuación)

Compuesto No.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
19	CN	CF ₃	H	NO ₂	H	Br
20	CF ₃	NO ₂	H	NO ₂	H	NO ₂
21	CN	CF ₃	H	NO ₂	H	NO ₂
22	CF ₃	H	CF ₃	H	CF ₃	H
23	CF ₃	Br	H	CN	H	Br
24	CF ₃	CF ₃	H	NO ₂	H	NO ₂
25	CF ₃	Br	H	NO ₂	H	Br
26	CF ₃	CF ₃	H	NO ₂	H	Br
27	CF ₃	NO ₂	CF ₃	H ó NO ₂	CF ₃	NO ₂ ó H
28	CF ₃	Br	Cl	NO ₂	H	Cl
29	CF ₃	Cl	Cl	NO ₂	H	Cl
30	CF ₃	NO ₂	H	NO ₂	H	Br
31	CF ₃	NO ₂	H	Br	H	Br
32	NO ₂	H	CF ₃	H	CF ₃	H
33	CF ₃	Cl	Cl	H	H	H
34	CF ₃	Cl	H	Cl	NO ₂	NO ₂
35	CF ₃	CF ₃	H	NO ₂	H	Cl
36	NO ₂	Cl	CF ₃	H ó Cl	CF ₃	Cl ó H
37	CF ₃	NO ₂	H	H	H	Cl
38	CF ₃	Br	H	NO ₂	H	H
39	CF ₃	NO ₂	H	Br	H	H
40	CF ₃	Cl	H	CF ₃	H	Cl
41	CF ₃	NO ₂	H	Cl	H	NO ₂
42	CF ₃	NO ₂	H	Br	H	NO ₂
43	CF ₃	Cl	H	Cl	H	NO ₂

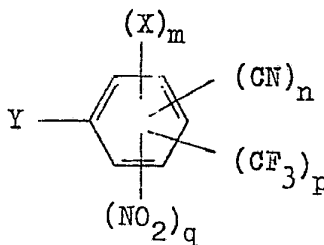
TABLA I (Continuación)

Compuesto No.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
44	CF ₃	Cl	H	Br	H	NO ₂
45	CF ₃	H	Cl	NO ₂	H	NO ₂
46	CF ₃	NO ₂	Cl	CF ₃	H	NO ₂
47	CF ₃	Cl	H	NO ₂	Cl	Br
48	CF ₃	CN	H	NO ₂	H	H
49	CF ₃	H	CF ₃	NO ₂	H	H
50	CF ₃	H	Cl	Cl	H	Cl
51	CF ₃	NO ₂	H	Cl	H	Br
52	CF ₃	H	Cl	Cl	H	H

Los derivados de difenilamina según la invención, pueden prepararse mediante varios procedimientos. Así, puede tratarse un compuesto de fórmula:



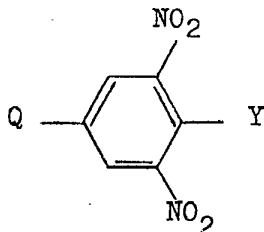
con un compuesto de fórmula:



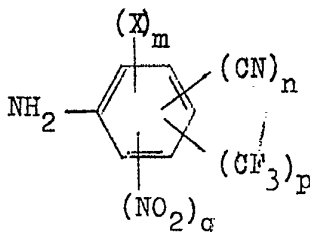
en donde Y representa un átomo de halógeno y Q, X, m, n, p y q se definen como anteriormente, para obtener los derivados

de difenilamina.

Alternativamente, los derivados de difenilamina pueden prepararse tratando un compuesto de fórmula:



5. con un compuesto de fórmula:



en donde Q, X, Y, m, n, p y q se definen como anteriormente.

10. Estos procedimientos pueden efectuarse en ciertos casos calentando los reactantes entre sí en ausencia de un diluyente y/o una base, pero con preferencia está presente un disolvente o diluyente. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, materiales no hidroxílicos tales como dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, acetonitrilo y tetrahidrofurano. Entre éstos, se prefiere particularmente la dimetilformamida. Bajo ciertas circunstancias, pueden emplearse disolventes hidroxilados, por ejemplo metanol y etanol, cuando la presencia del grupo hidroxilo no interfiera con el progreso de la reacción. Bases adecuadas son
15. hidruro sódico (si bien el hidruro sódico no es apropiado cuando se utiliza un disolvente o diluyente hidroxilado),
20. carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato potá-

sico, e hidróxidos de metales alcalinos tal como hidróxido potásico. La temperatura a la cual puede efectuarse la reacción dependerá de la elección de los reactantes, disolvente o diluyente y base. Cuando se emplean dimetilformamida e hidruro sódico, la reacción tiene lugar generalmente a una temperatura de -10°C a $+30^{\circ}\text{C}$, pero cuando se utilizan otras bases pueden usarse temperaturas superiores de hasta 100°C .

- 5.
10. El proceso consiste generalmente en disolver o suspender el reactante que lleva el grupo amino en un disolvente o diluyente, en presencia de la base, dejando que la base reaccione con el reactante mediante la separación de un protón del grupo amino, tras lo cual se añade el segundo reactante. Después de dejar que la reacción avance durante un periodo de tiempo, el producto puede aislarse por dilución con un diluyente en el cual es insoluble el producto, normalmente agua, y causa la precipitación del producto. El producto puede separarse entonces por filtración y recristalizarse en un disolvente de recristalización adecuado, o en una mezcla de tales disolventes, para proporcionar el producto en un estado practicamente puro.
- 15.
- 20.

Pueden emplearse otros métodos de preparación. Algunos de los compuestos que llevan sustituyentes halógeno pueden obtenerse por halogenación de derivados de difenilamina que ya llevan los otros sustituyentes. Igualmente, aquellos compuestos que portan sustituyentes nitro pueden obtenerse por nitración cuidadosa de los derivados de difenilamina adecuados sin sustituyentes nitro. De nuevo, en los compuestos que ya llevan los sustituyentes, pueden introducirse sustituyentes halo y/o nitro extras. Estos

30.

procesos de nitración y halogenación pueden efectuarse de forma conocida en la técnica para la nitración y halogenación de sustancias aromáticas bencenoides.

Estas etapas de nitración y/o halogenación pueden realizarse sobre compuestos que caen ya dentro del alcance de la invención, o sobre derivados de difenilamina que están fuera de dicho alcance, de los cuales se proporcionan los siguientes ejemplos como anteriormente desconocidos.

5. 4,4'-bistrifluorometil-2,6-dinitrodifenilamina (p.f. 174-176°C).
10. 4'-trifluorometil-2,4,6-trinitrodifenilamina (p.f. 170-171°C),
4-ciano-4'-trifluorometil-2,6-dinitrodifenilamina (p.f. 216-219°C),
4'-ciano-4-trifluorometil-2,6-dinitrodifenilamina (p.f. 148-150°C),
15. 4-trifluorometil-2,4',6-trinitrodifenilamina (p.f. 181 - 182°C),
4-trifluorometil-2,2',6-trinitrodifenilamina (p.f. 167-168°C),
y
20. 4'-cloro-4-trifluorometil-2,6-dinitrodifenilamina (p.f. 99 - 100°C).

Todas las difenilaminas intermediarias pueden prepararse mediante un proceso similar al indicado anteriormente para los compuestos según la invención.

25. La invención incluye también composiciones pesticidas que comprenden un derivado de difenilamina de la invención así como un diluyente o vehículo.

Las composiciones pueden encontrarse en forma de polvos de espolvoreo en donde el ingrediente activo está mezclado con un diluyente o vehículo sólido, por ejemplo,

30.

caolín, bentonita, kieselguhr o talco, o pueden encontrarse en forma de gránulos, en donde el ingrediente activo está absorbido sobre un material granular poroso, por ejemplo piedra pomez.

5. Alternativamente, las composiciones pueden estar en forma de preparados líquidos que se han de utilizar como gotas o pulverizaciones, los cuales son en general dispersiones o emulsiones acuosas del ingrediente activo en presencia de uno o más agentes humectantes, dispersantes o

10. emulsionantes conocidos. Estas composiciones se preparan disolviendo el disolvente activo en un disolvente adecuado, por ejemplo, un disolvente cetónico, tal como alcohol de diacetona, y añadiendo la mezcla así obtenida a agua que puede contener uno o más agentes humectantes, dispersantes

15. o emulsionantes conocidos.

Las composiciones que se han de utilizar en forma de dispersiones o emulsiones acuosas, se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del ingrediente activo, cuyo concentrado ha de ser diluido con agua antes de su empleo. Estos concentra-

20. dos deben soportar con frecuencia largos periodos de almacenamiento, tras los cuales deben de ser capaces de dilución con agua al objeto de formar preparados acuosos que permanezcan homogéneos durante un tiempo suficiente, para

25. permitir su aplicación mediante los equipos convencionales de pulverización. Los concentrados pueden contener 10-85 % en peso de ingrediente activo. Cuando se diluyen para formar preparados acuosos, estos últimos pueden contener diversas cantidades del ingrediente activo, en función de la fi-

30. nalidad a la cual están destinados.

Para fines agrícolas u hortícolas, puede utilizarse un preparado acuoso que contiene entre 0,0001 y 0,1 % en peso del ingrediente activo.

5. Las composiciones de la presente invención pueden comprender además, si se desea, junto con el compuesto de la invención, por lo menos otro ingrediente biológicamente activo, por ejemplo un insecticida o un fungicida.

10. En la práctica, las composiciones se aplican a la plaga, al foco de la plaga, al hábitat de la plaga o a las plantas en crecimiento propensas a la infestación por la plaga, mediante cualquiera de los medios conocidos para aplicar composiciones pesticidas, por ejemplo, mediante espolvoreo o pulverización.

15. Los compuestos de la invención, así como las composiciones que comprenden los mismos, son muy tóxicos hacia una amplia variedad de insectos y otras plagas de invertebrados, incluyendo, por ejemplo, los siguientes:

- Tetranychus telarius (ácaros de araña roja)
Aphis fabae (áfidos)
20. Megoura viciae (áfidos)
Aedes aegypti (mosquitos)
Dysdercus fasciatus (capsidos)
Musca domestica (moscas comunes)
Blattella germanica (cucarachas)
25. Pieris brassicae (mariposa blanca, larvas)
Plutella maculipennis (oruga de polilla negra diamante)
Phaedon cochleariae (escarabajos de mostaza)
Calandra granaria (gorgojo del grano)
Tribolium confusum (escarabajos de harina)
30. Agriolimax reticulatus (babosas)

Los compuestos y composiciones de la invención, son también útiles para el control de plagas fungales de plantas, incluyendo las siguientes:

Puccinia recondita (roya en el trigo)

5. Phytophthora infestans (añublo en el tomate)

Plasmopara viticola (mildeu pulverulento de la vid)

Uncinula necator (mildeu velludo de la vid)

Piricularia oryzae (añublo en el arroz)

Podosphaera leucotricha (mildeu pulverulento de la manzana)

10. Algunos de los compuestos de la invención pueden utilizarse también para combatir enfermedades virales de las plantas.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos.

15. EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de 2,6-dicloro-4'-trifluormetil-2',4,6'-trinitrodifenilamina (Compuesto No. 1, Tabla 1).

20. Una solución de 3,75 g de 2,6-dicloro-4-nitro-anilina en 30 ml de dimetilformamida seca, se añade gota a gota a una suspensión agitada de 0,865 g de hidruro sódico en 20 ml de dimetilformamida seca, a 0°C, bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se deja calentar a temperatura ambiente (unos 24°C) durante 1 hora, una vez completada la adición, tras lo cual se vuelve a enfriar a 10°C. A continuación, se añade gota a gota, mientras la temperatura de la mezcla se mantiene en 10°C por enfriamiento externo, una solución de 4,87 g de 4-cloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro en 30 ml de dimetilformamida seca. Una vez completada esta adición, la mezcla se deja calentar a la temperatura ambiente y se agita durante 48 horas, tras lo cual se vier-

25.

30.

- te en una mezcla de hielo/sal/agua que fué acidificada a un pH de 3 con ácido clorhídrico diluído. El precipitado sólido amarillo se recoge por filtración, se seca en aire y se recristaliza en una mezcla de diclorometano/éter de petróleo (gama de ebullición 40-60°C), para proporcionar
5. la 2,6-dicloro-4'-trifluormetil-2',4,6'-trinitrodifenilamina, que tiene un punto de fusión de 139 - 141°C.
- $C_{13}H_5Cl_2F_3N_4O_6$ requiere C, 35,4; H, 1,13; N, 12,7 %
encontrado C, 35,46; H, 1,15; N, 12,73 %

10.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de 4'-ciano-3,5-dicloro-2',4,6'-trinitrodifenilamina.

- Se disuelven 3,75 g de 2,6-dicloro-4-nitroanilina en 30 ml de dimetilformamida seca y se añade gota a gota a una suspensión agitada de 0,86 g de hidruro sódico en
15. 30 ml de dimetilformamida seca, bajo una atmósfera de nitrógeno, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla en la gama de 0 a 5°C. Una vez completa la adición, la mezcla se deja calentar a la temperatura ambiente (unos 22°C)
20. durante 30 minutos, tras lo cual se enfría a 10°C y se añade gota a gota una solución de 4,1 g de 4-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo en 30 ml de dimetilformamida seca. Después de completarse la adición, la mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 48 horas, vertiéndose entonces en una
25. mezcla de hielo, sal y agua (volumen total 800 ml) y acidificándose con ácido clorhídrico diluído. El precipitado resultante se recoge por filtración y se recristaliza en una mezcla de diclorometano y éter de petróleo (gama de ebullición 40-60°C) para dar 4'-ciano-3,5-dicloro-2',4,6'-
30. trinitrodifenilamina, que tiene un punto de fusión de

240,1 a 241,9°C.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la preparación de 2,4,6-tricloro-4'-trifluormetil-2',6'-dinitrodifenilamina, (compuesto No. 5, Tabla 1).

5. Se disuelven 3,93 g de 2,4,6-tricloroanilina en 30 ml de dimetilformamida seca y se añade gota a gota a una suspensión agitada de 0,86 g de hidruro sódico en 30 ml de dimetilformamida seca, bajo una atmósfera de nitrógeno, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla en la gama de 0 a 5°C. Una vez completa la adición, la mezcla se deja calentar a temperatura ambiente (unos 22°C) durante 30 minutos, tras lo cual se enfría a 10°C y se añade gota a gota una solución de 20,41 g de 4-cloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro en 30 ml de dimetilformamida seca. Después de completarse la adición, la mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 48 horas y se vierte entonces en una mezcla de hielo, sal y agua (volumen total 800 ml), y se acidifica con ácido clorhídrico diluido. El precipitado resultante se recoge por filtración y se recristaliza en una mezcla de diclorometano y éter de petróleo (gama de ebullición 40-60°C) para proporcionar 2,4,6-tricloro-4'-trifluormetil-2',6'-dinitrodifenilamina, que tiene un punto de fusión de 142,8 a 144,2°C.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 4

25. Este ejemplo ilustra la preparación de 2',4'-bis-(trifluormetil)-2,4',6-trinitrodifenilamina, (compuesto No. 4, Tabla 1).

Se disuelven 4,12 g de 2-trifluormetil-4-nitroanilina en 30 ml de dimetilformamida seca y se añade gota a gota a una suspensión agitada de 0,86 g de hidruro sódico

30.

- en 30 ml de dimetilformamida seca bajo una atmósfera de nitrógeno, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla en la gama de 0 a 5°C. Una vez completa la adición, la mezcla se deja calentar a temperatura ambiente (unos 22°C) durante 30 minutos, tras lo cual se enfría a 10°C y se añade gota a gota una solución de 5,41 g de 4-cloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro en 30 ml de dimetilformamida seca. Después de completar la adición, la mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 48 horas, tras lo cual se vierte en una mezcla de hielo, sal y agua (volumen total 300 ml) y se acidifica con ácido clorhídrico diluido. El precipitado resultante se recoge por filtración y se recristaliza en una mezcla de diclorometano y éter de petróleo (gama de ebullición 40-60°C) para dar 2',4'-bis(trifluorometil)-2,4'-6-trinitrodifenilamina, que funde a 124,6 - 125°C.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 5

- Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5-bis(trifluorometil)-2',4',6'-trinitrodifenilamina a una solución de 5,7 g de 3,5-bis(trifluorometil)anilina en 7,7 g de cloruro de picrilo (80 % de pureza) en 20 ml de dimetilformamida seca, se añaden 2 g de carbonato potásico anhidro y la mezcla se agita a 50 - 60°C durante 2 horas, tras lo cual se deja enfriar a la temperatura ambiente y se deja reposar sin agitación durante 16 horas. La mezcla se vierte entonces en 200 ml de agua y el conjunto se acidifica a un pH de 1 con ácido clorhídrico diluido. El sólido precipitado se separa por decantación y se lava con agua, tras lo cual se recoge por filtración y se recristaliza en etanol para dar 3,5-bis(trifluorometil)-2',4',6'-trinitrodifenilamina, como cristales amarillos que funden a 175-176°C.
- 20.
- 25.
- 30.

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra la preparación de 6'-cloro-4-trifluormetil-2,2',4',6-tetranitrodifenilamina, (compuesto No. 11, Tabla 1).

5. Se disuelven 4,35 g de 2-cloro-4,6-dinitroanilina en 30 ml de dimetilformamida seca y se añade gota a gota a una suspensión agitada de 0,86 g de hidruro sódico en 30 ml de dimetilformamida seca bajo una atmósfera de nitrógeno, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla en la gama de 0 a 5°C. Una vez completa la adición, la mezcla se deja calentar a la temperatura ambiente (unos 22°C) durante 30 minutos, después de lo cual se enfría a 10°C y se añade gota a gota una solución de 5,41 g de 4-cloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro en 30 ml de dimetilformamida seca. Después de completarse la adición, la mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 48 horas y se vierte entonces en una mezcla de hielo, sal y agua (volumen total 800 ml) y se acidifica con ácido clorhídrico diluido. El precipitado resultante se recoge por filtración y se recristaliza en una mezcla de diclorometano y éter de petróleo (gama de ebullición 40-60°C) para dar 6'-cloro-4-trifluormetil-2,2',4',6-tetranitrodifenilamina, que funde a 136 - 138°C.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 7

- Este ejemplo ilustra la preparación de 4,4'-bis-trifluormetil-2,6-dinitrodifenilamina, útil como intermediario en la preparación de derivados de difenilamina según la invención.
- 25.

- Se refluje durante 2 horas una mezcla de 3 g de 4-cloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro, 1,8 g de 4-aminobenzotrifluoruro, 1,53 g de carbonato potásico anhidro y 35 ml de
- 30.

5. etanol, agitándose entonces a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla se vierte entonces en 500 ml de agua helada y el precipitado sólido formado se recoge por filtración, se seca y se recristaliza en una mezcla de dicloruro de metileno y n-hexano, para dar 4,4'-bistrifluormetil-2,6-dinitrodifenilamina, como cristales amarillos que funden a 174 - 176°C.

EJEMPLO 8

10. Este ejemplo ilustra la preparación de 4'-trifluormetil-2,4,6-trinitrodifenilamina útil como intermediario en la preparación de los compuestos de la invención.

15. Una mezcla de 2,16 g de 4-aminobenzotrifluoruro, 3,3 g de cloruro de picrilo, 1,8 g de carbonato potásico anhidro y 50 ml de etanol se refluxe durante 7 horas y se vierte entonces en agua helada. El sólido precipitado se recoge por filtración y se recristaliza en una mezcla de dicloruro de metileno y éter de petróleo (gama de ebullición 40-60°C) para dar 4'-trifluormetil-2,4,6-trinitrodifenilamina, como cristales amarillos que funden a 170-171°C.

20. EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la preparación de 4,4'-bistrifluormetil-2,2',6,6'-tetranitrodifenilamina (compuesto No. 13, Tabla 1).

25. Se disuelven 1,5 g de 4,4'-bistrifluormetil-2,6-dinitrodifenilamina en 15 ml de ácido sulfúrico concentrado al 98 % p/v, y la solución se enfría a 0°C. Se añade gota a gota, con agitación, a la solución de amina, una mezcla de 4 ml de ácido nítrico fumante y 8 ml de ácido sulfúrico concentrado, a una temperatura de 0°C, tras lo cual la temperatura de la mezcla se mantiene en 0-5°C durante 2 horas, y a
- 30.

5. continuación a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla se vierte entonces cuidadosamente en agua helada y el precipitado resultante se recoge por filtración, se lava con agua y se seca para dar 4,4'-bistrifluormetil-2,2',6,6'-tetranitrodifenilamina, como cristales amarillos que funden a 175 - 180°C.

EJEMPLO 10

10. Este ejemplo ilustra la preparación de 4-ciano-2,6-dinitro-4'-trifluormetildifenilamina, útil como intermediario en la preparación de los compuestos de la invención.

15. Se refluxe durante 6 horas una mezcla de 4 g de 4-aminobenzotrifluoruro, 5,8 g de 4-cloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro, 3,45 g de carbonato potásico anhidro y 50 ml de etanol, tras lo cual se vierte en agua helada. El precipitado formado se recoge por filtración y se recristaliza en etanol para dar 4-ciano-2,6-dinitro-4'-trifluormetildifenilamina como cristales amarillos que funden a 216-219°C.

EJEMPLO 11

20. Este ejemplo ilustra la preparación de 2'-cloro-4'-trifluormetil-2,4,6-trinitrodifenilamina (compuesto No. 14, Tabla 1).

25. Una mezcla de 1,5 g de 4'-trifluormetil-2,4,6-trinitrodifenilamina y 10 ml de cloruro de sulfurilo, se refluxe durante 17 horas y se agita luego durante 80 horas a temperatura ambiente, tras lo cual la mezcla se vierte en agua helada. El sólido precipitado se recoge por filtración y se recristaliza en una mezcla de dicloruro de metileno y éter de petróleo (gama de ebullición 40-60°C) para dar 2'-cloro-4'-trifluormetil-2,4,6-trinitrodifenilamina,
- 30.

que funde a 139,5 - 142°C.

EJEMPLO 12

Este ejemplo ilustra la preparación de 2',5'-dicloro-4-trifluormetil-2,4',6-trinitrodifenilamina (compuesto No. 16 de la Tabla 1).

5.

Se añaden 0,5 g de hidróxido potásico en polvo a una mezcla agitada de 1 g de 2,5-dicloro-4-nitroanilina y 3 ml de dimetilformamida seca, a temperatura ambiente. La agitación se continúa durante 30 minutos, tras lo cual se añaden en pequeñas porciones 1,5 g de 4-cloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro mientras se continúa la agitación durante 30 minutos más. A la mezcla se añaden entonces 0,5 ml de ácido clorhídrico concentrado seguido por 10 ml de etanol. El sólido precipitado se recoge por filtración y se recristaliza en una mezcla de etanol y acetato de etilo para dar 2',5'-dicloro-4-trifluormetil-2,4',6-trinitrodifenilamina, que funde a 185°C.

10.

15.

EJEMPLO 13

Este ejemplo ilustra la preparación de 4-ciano-2',6'-dibromo-2,6-dinitro-4'-trifluormetildifenilamina (compuesto No. 17 Tabla 1).

20.

Se calienta a 90°C una mezcla de 0,5 g de 4-ciano-2',6'-dibromo-2,6-dinitro-4'-trifluormetildifenilamina, 2 g de acetato sódico y 20 ml de ácido acético glacial y se añade gota a gota a la mezcla agitada una solución de 0,5 g de bromo en 10 ml de ácido acético glacial. Una vez completa la adición, la mezcla se agita a 70 - 80°C durante 90 minutos más y se vierte entonces en agua helada. El precipitado formado se recoge por filtración y se recristaliza en etanol, para dar 4-ciano-2',6'-dibromo-2,6-dinitro-4'-tri-

25.

30.

fluormetildifenilamina, que funde a 231 - 233°C.

EJEMPLO 14

Este ejemplo ilustra la preparación de 2,6-dinitro-3',4,5'-tristrifluormetildifenilamina (compuesto No. 22 de la Tabla 1).

5.

Una mezcla de 5 g de 4-cloro-3,5-dinitrobenzotri-fluoruro, 5 g de 3,5-bistrifluormetilani-lina, 2,5 g de car-bonato potásico anhidro y 40 ml de dimetilformamida, se ca-lienta a 50-70°C durante 24 horas y se vierte entonces en agua helada. Se recoge el precipitado por filtración que se recristaliza en metanol para dar 2,6-dinitro-3',4,5'-tristrifluormetildifenilamina, que funde a 147 - 148°C.

10.

EJEMPLO 15

Este ejemplo ilustra la preparación de 2,3,6-tri-cloro-2',4,6'-trinitro-4'-trifluormetildifenilamina (com-puesto No. 29 Tabla 1).

15.

Se pasa cloro gaseoso por una mezcla de 2 g de 2',5'-dicloro-4-trifluormetil-2,4',6-trinitrodifenilamina, 20 ml de ácido acético glacial y 20 mg de cloruro férrico, durante 12 horas, a 30°C, y a continuación durante 8 horas a 60°C. La mezcla se vierte entonces en agua helada y el precipitado formado se recoge por filtración y se recris-taliza en una mezcla de dicloruro de metileno y éter de pe-tróleo (gama de ebullición 40-60°C) para dar 2,3,6-tricloro-2',4,6'-trinitro-4'-trifluormetildifenilamina, que funde a 141-143,5°C.

20.

25.

EJEMPLO 16

Este ejemplo ilustra la preparación de un com-puesto que se cree que es la 2,2',4',6-tetranitro-3',4,5'-tristrifluormetildifenilamina o bien la 2,2',6,6'-tetra-

30.

nitro-3',4,5'-tristrifluormetildifenilamina (compuesto No. 27 Tabla 1).

5. A una solución agitada de 0,6 g de 2,6-dinitro-3',4,5'-tristrifluormetildifenilamina en 20 ml de ácido sulfúrico concentrado al 98 % p/v, mantenida a 0°C, se añaden cuidadosamente 2 ml de ácido nítrico fumante durante un periodo de 10 minutos. Una vez completa la adición, se continúa la agitación durante 30 minutos más y la mezcla se vierte entonces cuidadosamente en agua helada. El precipitado formado se recoge por filtración, se lava con agua y se recristaliza en alcohol metilado industrial para dar un compuesto que funde a 197 - 198°C, que se cree consiste en uno de los siguientes compuestos 2,2',4',6- ó 2,2', 6,6'-tetranitro-3',4,5'-tristrifluormetildifenilamina.

15.

EJEMPLO 17

Se utiliza el procedimiento descrito en el ejemplo 12 para preparar los siguientes compuestos a partir de los intermediarios adecuados:

Compuesto No. (Tabla 1)	Punto de fusión, °C
1	139-141
31	197-199
45	176-177
46	158-159
51	174-176
25. 52	138-139

EJEMPLO 18

Se utiliza el procedimiento del ejemplo 1 para

preparar los siguientes compuestos a partir de los intermediarios adecuados:

5.

10.

Compuesto No. (Tabla 1)	Punto de fusión °C	Compuesto No. (Tabla 1)	Punto de fusión °C
3	201-201,5	16	183-185
6	194-195	33	147-150
7	144-146	38	177-178
8	146-148	39	136-138
9	148-148,5	48	154-155
10	152-153	49	183
12	165-166	50	164

EJEMPLO 19

15.

Mediante un procedimiento similar al ilustrado en el ejemplo 12, se prepara 4-trifluormetil-2,2',6-trinitrodifenilamina, útil como intermediario en la preparación de los compuestos según la invención, a partir de 2-nitroanilina y 4-cloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro. El producto tiene un punto de fusión de 167-168°C.

EJEMPLO 20

20.

Se emplea el procedimiento del ejemplo 13 para preparar los siguientes compuestos a partir de los intermediarios no bromados adecuados:

Compuesto No. (Tabla 1)	Punto de fusión °C
18	163-164
19	201
22	197-198

Compuesto No. (Tabla 1)	Punto de fusión °C
25	191-192
26	143-144
28	164-165
47	149-150

EJEMPLO 21

Se emplea el procedimiento del ejemplo 14 para preparar los siguientes compuestos a partir de los intermedios adecuados:

5.

3,5-bis(trifluorometil)-2',4',6'-trinitrodifenilamina (compuesto No. 32, Tabla 1), punto de fusión 175-176°C; y 4-trifluorometil-2,4',6-trinitrodifenilamina (punto de fusión 181-182°C), 4-trifluorometil-2,2',6-trinitrodifenilamina (punto de fusión 170-171°C) y 4'-cloro-2,6-dinitro-4-trifluorometildifenilamina (punto de fusión 99-100°C), siendo útiles los tres últimos compuestos como intermedios en la preparación de derivados de difenilamina según la invención.

10.

15.

EJEMPLO 22

Se emplea igualmente el procedimiento del ejemplo 15 para preparar el compuesto No. 37 de la Tabla 1 a partir de 4-trifluorometil-2,2',6-trinitrodifenilamina. El producto tiene un punto de fusión de 109-110°C.

20.

EJEMPLO 23

Se emplea el procedimiento del ejemplo 16 para preparar el compuesto No. 15 de la Tabla 1 a partir de 4-ciano-2,6-dinitro-4'-trifluorometildifenilamina. El producto tiene un punto de fusión de 169 - 171°C

25.

EJEMPLO 24

Este ejemplo ilustra la preparación de 2',4-bis-trifluormetil-6'-cloro-2,4',6-trinitrodifenilamina (Compuesto No. 35 de la Tabla 1).

5. Se pasa cloro gaseoso durante 4 horas por una solución de 40 g de 2',4-bis-trifluormetil-2,4',6-trinitrodifenilamina en 400 ml de ácido sulfúrico concentrado al 98 % p/v, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla en 50°C, tras lo cual la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla se vierte entonces cuidadosamente en agua helada y el sólido precipitado se recoge por filtración y se recristaliza en una mezcla de etanol y acetona para dar 2',4-bis-trifluormetil-6-cloro-2,4',6-trinitrodifenilamina, que funde a 117-119°C.

10.

EJEMPLO 25

Se emplea el procedimiento del ejemplo 24 para preparar los siguientes compuestos a partir de los intermedios no clorados adecuados:

15.

Compuesto No. (Tabla 1)	Punto de fusión, °C
36	150-152
40	114-115
43	155-157
44	178-179

EJEMPLO 26

20.

Se utiliza el procedimiento del ejemplo 9, para preparar los siguientes compuestos a partir de los intermedios adecuados, como sigue:

- Compuesto No. 20 (Tabla 1), punto de fusión 181-182°C, a partir de 2,2',4',6-tetranitro-4-trifluormetildifenilamina;
5. Compuesto No. 21 (Tabla 1), punto de fusión 98-99°C, a partir de 4-ciano-2'-trifluormetil-2,4',6-trinitrodifenilamina;
- Compuesto No. 24 (Tabla 1), punto de fusión 161-162°C, a partir de 2',4-bistrifluormetil-2,4',6-trinitrodifenilamina;
10. Compuesto No. 34 (Tabla 1), punto de fusión 206-208°C, a partir de 2',4'-dicloro-2,6-dinitro-4-trifluormetildifenilamina;
- Compuesto No. 41 (Tabla 1), punto de fusión 168-170°C, a partir de 4'-cloro-2,6-dinitro-4-trifluormetildifenilamina;
15. y Compuesto No. 42 (Tabla 1), punto de fusión 202-203°C, a partir de 4'-bromo-2,2',6-trinitro-4-trifluormetildifenilamina.

EJEMPLO 27

20. Se mezclan a fondo 5 partes en peso del compuesto No. 1 de la Tabla 1, en un mezclador adecuado, con 95 partes en peso de talco. Se obtiene de este modo un polvo de espolvoreo.

EJEMPLO 28

25. Se mezclan totalmente 10 partes en peso del Compuesto No. 2 de la Tabla 1, 10 partes de un condensado de óxido de etileno-octilfenol ("Lissapol" NX: "Lissapol" es una marca registrada) y 80 partes en peso de alcohol de diacetona. Se obtiene así un concentrado que, tras mezclarlo con agua, proporciona una dispersión acuosa adecuada para
30. su aplicación como pulverización en el control de plagas de

insectos.

EJEMPLO 29

5. Se prepara una composición granular disolviendo el ingrediente activo en un disolvente, pulverizando la solución obtenida sobre gránulos de piedra pómez y dejando evaporar el disolvente.

	<u>% en peso</u>
Compuesto No. 3 de la Tabla 1	5
Gránulos de piedra pómez	95
	<u>100 %</u>

10.

EJEMPLO 30

Se prepara una formulación de dispersión acuosa mezclando y molturando los ingredientes indicados a continuación en las proporciones establecidas.

	<u>% en peso</u>
Compuesto No. 4 de la Tabla 1	40
15. Lignosulfonato de calcio	10
Agua	50
	<u>100 %</u>

EJEMPLO 31

20. Mediante procesos similares a los ilustrados en los ejemplos 27 a 30, pueden obtenerse composiciones pesticidas incorporando, como ingredientes activos, cualquiera de los derivados de difenilamina descritos en la Tabla 1 anteriormente.

EJEMPLO 32

25. La actividad de los derivados de difenilamina de este invento con respecto a varias plagas de insectos y otros invertebrados se sometió a investigación. Los compuestos de este invento, se utilizaron en forma de preparación líquida que contenía en peso del compuesto 0,1 %, excepto en los ensayos con Aedes aegypti en los cuales la pre-

30.

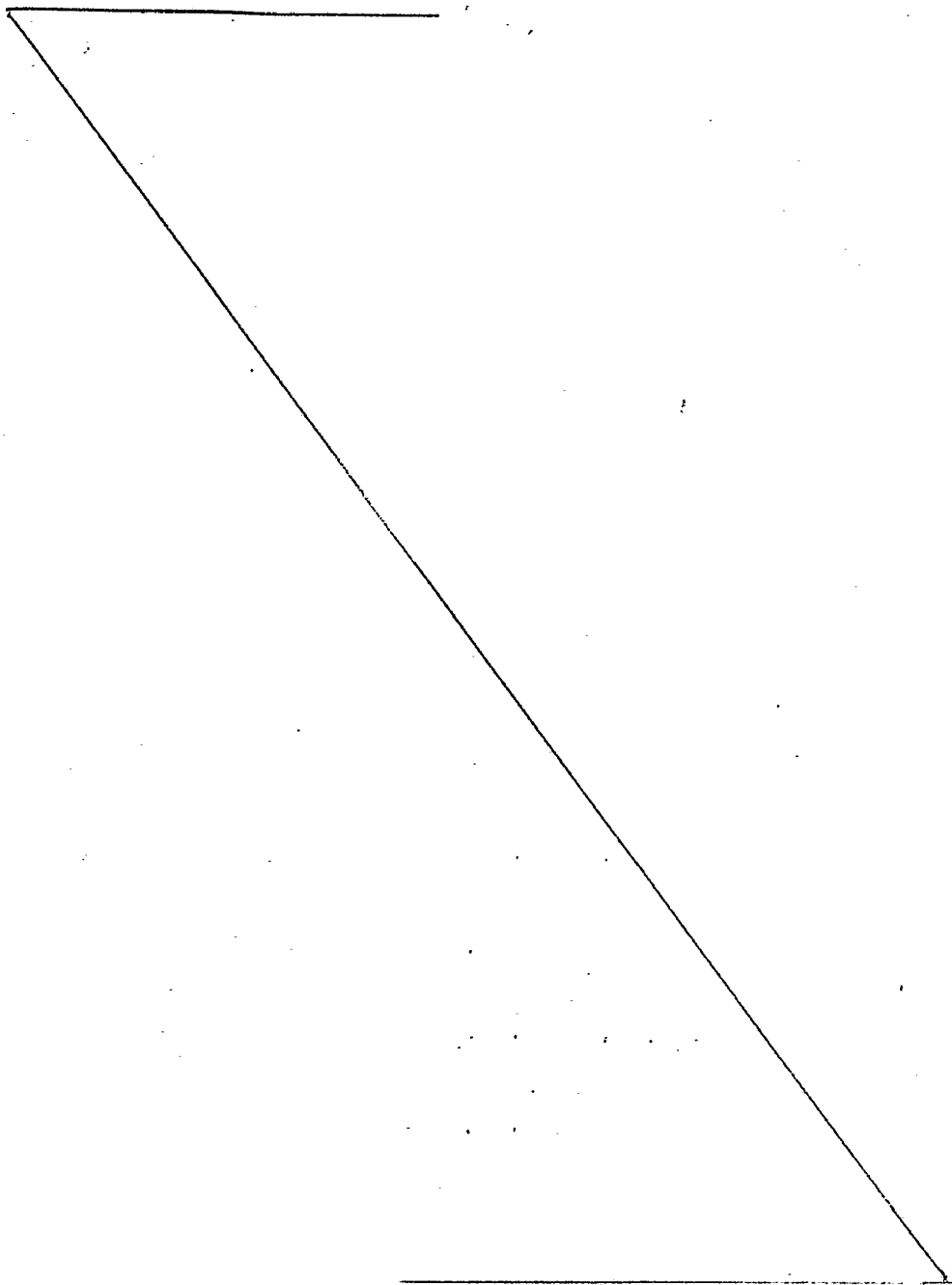
- paración contenía 0,01 % en peso del compuesto. Las preparaciones se llevaron a cabo disolviendo cada uno de los compuestos en una mezcla de disolventes constituida por 4 partes en volumen de acetona y 1 parte en volumen de alcohol de diacetona. Las soluciones se diluyeron a continuación con agua que contenía 0,01 % en peso de un agente humectante que el comercio expende con el nombre comercial de "LISSAPOL" NX hasta que las preparaciones líquidas contenían la concentración precisa del compuesto. ("LISSAPOL" es una marca registrada). El procedimiento de ensayo adoptado con respecto a cada insecto que se ensayó, era prácticamente el mismo y comprendía el soportar unos cuantos insectos en algún medio que podía ser una planta anfitriona o alguno de los productos de que el insecto se alimenta, y tratar el insecto o la planta anfitriona o ambos con las preparaciones. La mortalidad de los insectos se comprobaba en periodos variables de 1 a 3 días después del tratamiento.

- En la siguiente Tabla 2 se proporcionan los resultados de los ensayos. En esta tabla, la primera columna indica el nombre de la especie de la plaga. Cada una de las ulteriores columnas indica la planta anfitriona o el medio en el cual estaba soportada la especie en cuestión, el número de días que se dejaron pasar después del tratamiento antes de evaluar la mortalidad de las plagas y los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos. La evaluación se expresa en enteros que oscilan del 0 al 3.

- 0 representa una mortalidad inferior al 30 %
1 representa una mortalidad de 30 - 49 %
2 representa una mortalidad de 50 - 90 %

3 representa una mortalidad superior al 90 %

- En la tabla, "ensayo de contacto" indica que se trataron tanto las plagas como el medio, "ensayo residual" indica que se trató el medio antes de la infestación con las plagas.
- 5.



T A B L A 2

Especie de la plaga	Medio soporte	No. de cías	Compuesto No. (Tabla 1)																		
			19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	Judía francesa	3	0	0	0	3	3	0	3	0	3	3	0	3	3	3	3	0	0	3	3
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	Judía francesa	3	0	0	0	3	3	0	3	0	3	3	0	3	3	3	3	0	1	3	3
<u>Aphis fabae</u> (áfidos verdes)	Judía ancha	2	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0	3	3	2	0	0	0	3	3
<u>Megoura viciae</u> (áfidos negros)	Judía ancha	2	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0	3	3	2	0	0	0	3	3
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, adultos)	Tablero	1	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3	3	0	0	0	3	3	0	0
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto*)	Lechón/azúcar	2	0	0	0	2	3	0	3	0	3	3	0	3	3	3	0	0	0	3	3
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual)	Tablero	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	3	0	0	0	0	0	0	2	0
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo) ensayo de contacto	Repollo	2	3	0	0	0	3	0	3	0	3	0	3	2	3	3	2	0	0	3	2
<u>Plutella maculipennis</u> (polilla negra diamante, larvas) ensayo de contacto	Mostaza	2	0	1	0	0	1	2	0	3	0	0	3	0	0	3	0	0	0	1	0
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza) ensayo residual	Mostaza	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
<u>Calandra granaria</u> (gorgojos del grano)	Grano	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	3	0
<u>Tribolium confusum</u> (escarabajos de harina)	Grano	2	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	0
<u>Blattella germanica</u> (cucarachas)	-	1	3	3	0	3	3	3	3	3	3	-	-	-	-	0	0	-	-	3	0
<u>Meloidogyne incognita</u> (nematodos)	Agua	1	0	3	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0	3	3	0	3
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, larvas)	Agua	1	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
<u>Dysdercus fasciatus</u> (capsidos)	Grano	2	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3	0

T A B L A 2

Especie de la plaga	Medio soporte	No. de días		
			19	20
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	Judía francesa	3	0	0
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	Judía francesa	3	0	0
<u>Aphis fabae</u> (áfidos verdes)	Judía ancha	2	0	0
<u>Megoura viciae</u> (áfidos negros)	Judía ancha	2	0	0
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, adultos)	Tablero	1	0	0
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto ²)	Leche/ azúcar	2	0	0
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual)	Tablero	2	3	0
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo) ensayo de contacto	Repollo	2	0	1
<u>Plutella maculipennis</u> (polilla negra diamante, larvas) ensayo de contacto	Mostaza	2	0	1
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza) ensayo residual	Mostaza	2	0	0
<u>Calandra granaria</u> (gorgojos del grano)	Grano	2	0	3
<u>Tribolium confusum</u> (escarabajos de harina)	Grano	2	3	3
<u>Blattella germanica</u> (cucarachas)	-	1	0	3
<u>Meloidogyne incognita</u> (nemátodos)	Agua	1	0	3
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, larvas)	Agua	1	0	3
<u>Dysdercus fasciatus</u> (capsidos)	Grano	2		

Compuesto No. (Tabla 1)

19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
0	0	0	3	3	0	3	3	0	3	3	3	3	3	0	0	3	3
0	0	0	3	3	0	3	3	0	3	3	3	3	3	0	1	3	3
0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	3	3	3	2	0	0	3	3
0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	3	3	3	2	0	0	3	3
0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3	3	0	0	0	3	3	0
0	0	0	2	3	0	3	3	0	3	3	3	3	3	0	0	3	3
0	0	0	0	0	0	0	1	0	3	0	0	3	0	0	0	2	0
3	0	0	0	3	0	3	3	0	3	2	3	3	2	0	0	3	2
0	1	0	0	0	1	1	2	0	3	0	0	3	0	0	0	1	0
0	1	1	0	1	2	1	2	0	2	0	2	3	0	0	0	3	2
0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	3	0
0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0	0	0	0
3	3	3	0	3	3	3	3	-	-	-	-	-	0	0	-	-	3
0	3	3	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0	3	3	0
0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0	0	0	3	0

T A B L A 2

Especie de la plaga	Medio soporte	No. de días	Compuesto No. (Tabla 1)																	
			1	2	3	4	5	6	7	8	11	12	13	14	15	16	17	18		
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	Judía francesa	3	3	3	3	2	0	0	0	0	3	0	2	0	0	0	0	3		
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	Judía francesa	3	3	3	0	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	2		
<u>Aphis fabae</u> (áfidos verdes)	Judía ancha	2	3	0	1	3	3	2	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3		
<u>Mecoura viciae</u> (áfidos negros)	Judía ancha	2	3	0	3	0	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3		
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, adultos)	Tablero	1	3	0	3	3	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3		
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto)	leche/azúcar	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2		
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual)	Tablero	2	3	1	3	3	3	0	3	3	3	0	3	0	3	0	3	3		
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo) ensayo de contacto	Repollo	2	3	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1		
<u>Plutella maculipennis</u> (polilla negra diamante, larvas) ensayo de contacto	Mostaza	2	3	3	0	3	3	0	0	0	3	2	2	0	0	2	0	3		
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza) ensayo residual	Mostaza	2	3	0	2	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0		
<u>Galandra granaria</u> (gorgojos del grano)	Grano	2	3	0	0	0	1	0	0	0	3	2	2	0	0	0	3	3		
<u>Tribolium confusum</u> (escarabajos de harina)	Grano	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
<u>Plattella germánica</u> (cucarachas)	-	1	2	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	2	0	2	1	3		
<u>Meloidosvne incognita</u> (nematodos)	Agua	1	3	0	0	2	0	0	0	0	3	0	0	0	3	0	0	3		
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, larvas)	Agua	1	-	-	-	-	-	-	0	-	-	3	-	3	3	3	-	-		
<u>Dysdercus fasciatus</u> (capiroto)	Grano	2	3	3	0	3	1	3	0	0	3	3	0	3	0	3	3	3		
			3	0	0	2	0	0	0	0	3	0	0	0	3	0	0	3		

T A B L A 2

Especie de la plaga	Medio soporte	No. de días		
			1	2
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	judía francesa	3	3	3
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	judía francesa	3	3	3
<u>Aphis fabae</u> (áfidos verdes)	judía ancha	2	3	0
<u>Megoura viciae</u> (áfidos negros)	judía ancha	2	3	-
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, adultos)	Tablero	1	2	0
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto)	leche/azúcar	2	3	1
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual)	Tablero	2	3	0
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo) ensayo de contacto	Repollo	2	3	0
<u>Plutella maculipennis</u> (polilla negra diamante, larvas) ensayo de contacto	Mostaza	2	3	3
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza) ensayo residual	Mostaza	2	3	0
<u>Calandra granaria</u> (gorgojos del grano)	Grano	2	3	0
<u>Tribolium confusum</u> (escarabajos de harina)	Grano	2	2	0
<u>Blattella germanica</u> (cucarachas)	-	1	2	0
<u>Meloidogyne incognita</u> (nematodos)	Agua	1	3	0
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, larvas)	Agua	1	-	-
<u>Dysdercus fasciatus</u> (capsidos)	Grano	2	3	3
			3	0

Compuesto No. (Tabla 1)

1	2	3	4	5	6	7	8	11	12	13	14	15	16	17	18
3	3	3	3	2	0	0	0	3	0	2	0	0	0	0	3
3	3	3	0	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	2
3	0	1	3	3	2	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3
3	-	0	3	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
3	1	3	3	3	0	3	3	3	3	0	3	0	3	3	3
3	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1
3	3	0	3	3	0	0	0	3	2	2	0	0	2	0	3
3	0	2	2	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	1	0	0	0	3	2	2	0	0	0	3	3
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	2	0	2	1	3
3	0	0	2	0	0	0	0	3	0	0	0	3	0	0	3
-	-	-	-	-	-	0	-	-	3	-	3	3	3	-	-
3	3	0	3	1	3	0	0	3	3	0	3	0	3	3	3
3	0	0	2	0	0	0	0	3	0	0	0	3	0	0	3

T A B L A 2 (Continuación)

Especie de la plaga	Medio soporte	No. de días	Compuesto No. (Tabla 1)														
			37	38	39	40	41	42	43	44	46	47	48	49	51	52	
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	Judía francesa	3	3	0	0	3	0	0	3	0	3	0	3	0	3	0	0
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	Judía francesa	3	3	0	0	3	3	2	3	0	3	0	3	0	3	0	0
<u>Apinis fabae</u> (áridos verdes)	Judía ancha	2	0	0	3	3	2	1	1	0	3	0	3	0	3	0	0
<u>Mecoura viciae</u> (áridos negros)	Judía ancha	2	0	0	3	3	2	2	1	0	3	0	3	0	3	0	0
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, adultos)	Tablero	1	3	0	3	0	0	1	0	0	3	0	3	0	3	0	0
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto)	Leche/ azúcar	2	3	3	3	3	3	3	3	0	0	0	3	0	0	3	0
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual)	Tablero	2	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo) ensayo de contacto	Repollo	2	3	0	3	0	0	3	3	0	0	0	2	0	0	0	0
<u>Plutella maculipennis</u> (polilla negra diamante, larvas) ensayo de contacto	Mostaza	2	2	3	0	3	0	0	0	0	0	0	2	3	0	0	0
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza) ensayo residual	Mostaza	2	0	0	0	1	0	0	2	1	0	0	1	0	0	0	0
<u>Galandra granaria</u> (gorgojos del grano)	Grano	2	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<u>Tribolium confusum</u> (escarabajos de harina)	Grano	2	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<u>Blattella germanica</u> (cucarachas)	-	1	0	0	0	3	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
<u>Meloidoayne incognita</u> (nemátodos)	Agua	1	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	3	3	0	2
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, larvas)	Agua	1	3	3	0	3	3	3	3	3	0	3	3	3	3	3	0
<u>Dysdercus fasciatus</u> (capsidos)	Grano	2	0	0	0	3	1	0	0	0	0	3	0	0	3	0	0

T A B L A 2 (Continuación)

Especie de la plaga	Medio soporte	No. de días		
				37
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	Judía francesa	3		3
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	Judía francesa	3		3
<u>Aphis fabae</u> (áridos verdes)	Judía ancha	2		0
<u>Megoura viciae</u> (áridos negros)	Judía ancha	2		0
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, adultos)	Tablero	1		3
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto)	Leche/azúcar	2		3
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual)	Tablero	2		0
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo) ensayo de contacto	Repollo	2		3
<u>Plutella maculipennis</u> (polilla negra diamante, larvas) ensayo de contacto	Mostaza	2		2
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza) ensayo residual	Mostaza	2		0
<u>Calandra granaria</u> (gorgojos del grano)	Grano	2		0
<u>Tribolium confusum</u> (escarabajos de harina)	Grano	2		0
<u>Blattella germanica</u> (cucarachas)	-	1		0
<u>Meloidogyne incognita</u> (nemátodos)	Agua	1		-
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, larvas)	Agua	1		3
<u>Dysdercus fasciatus</u> (capsidos)	Grano	2		0

Compuesto No. (Tabla 1)

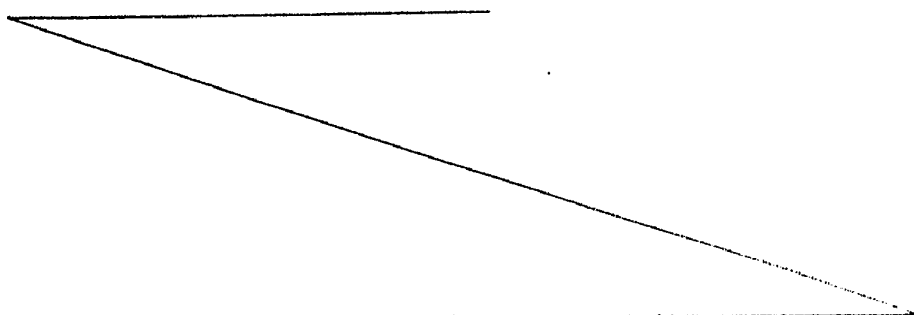
37	38	39	40	41	42	43	44	46	47	48	49	51	52
3	0	0	3	0	0	3	3	0	3	3	0	-	0
3	0	0	3	3	2	3	-	0	3	3	0	-	0
0	0	0	3	3	2	1	1	0	3	0	0	-	0
0	0	0	3	3	2	2	1	0	3	0	0	-	0
3	3	0	3	0	0	1	0	0	3	3	0	-	0
3	3	3	3	3	3	3	3	0	0	0	3	3	0
0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	2	0	-	0
3	0	0	3	0	0	3	3	0	0	2	0	-	0
2	3	0	3	0	0	0	0	0	0	2	3	2	0
0	0	0	1	0	0	2	1	0	0	1	0	-	0
0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0
0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0
0	0	0	3	0	0	0	2	0	0	0	0	-	0
-	-	-	-	0	0	0	0	3	3	3	0	-	2
3	3	0	3	3	3	3	3	0	3	3	3	-	0
0	0	0	3	1	0	0	0	0	3	0	0	-	0

EJEMPLO 33

Los compuestos de esta invención fueron ensayados contra una variedad de enfermedades fungales foliares de las plantas. La técnica empleada fué la de pulverizar el follaje de las plantas sanas con una solución del compuesto del ensayo y embeber también el suelo en el cual crecían las plantas con otra solución del mismo compuesto de ensayo. Todas las soluciones de pulverización y embebi-
do contenían 0,01 % del compuesto del ensayo. A continua-
ción, las plantas se infectaron con la enfermedad que se de-
seaba controlar y después de un periodo de días, en fun-
ción de la enfermedad particular, se evaluó visualmente
el grado de enfermedad. Los resultados se muestran en la
siguiente Tabla 4, en la que el grado de enfermedad se ex-
presa en forma de una graduación en la forma siguiente:

	<u>Graduación</u>	<u>Cantidad de enfermedad en %</u>
	0	61 a 100
	1	26 a 60
	2	6 a 25
20.	3	0 a 5

En la Tabla 3 siguiente, los nombres de la enfer-
medad aparecen en la primera columna y en la segunda colum-
na se indica el tiempo transcurrido entre la infección de
las plantas y la evaluación de la cantidad de enfermedad.



T A B L A 3

Enfermedad y planta	Intervalo de tiempo (días)	Letra clave de la enfermedad (tabla 4)
<u>Puccinia recondita</u> (trigo)	10	A
<u>Phytophthora infestans</u> (tomate)	3	B
<u>Plasmopara viticola</u> (vid)	7	C
<u>Uncinula necator</u> (vid)	10	D
<u>Piricularia oryzae</u> (arroz)	7	E
<u>Podosphaera leucotricha</u> (manzana)	10	F

T A B L A 4

Compuesto No. (Tabla 1)	Letra clave de la enfermedad (Tabla 3)					
	A	B	C	D	E	F
1	-	-	3	3	0	3
2	3	3	3	0	0	3
3	3	3	3	0	0	0
4	-	3	3	3	-	3
5	0	0	0	0	3	0
6	3	3	3	0	0	0

T A B L A 4 (Continuación)

Compuesto No. (Tabla 1)	Letra clave de la enfermedad (Tabla 3)					
	A	B	C	D	E	F
7	3	3	3	0	0	0
8	3	1	3	0	0	0
9	0	0	0	1	2	1
10	0	0	0	1	3	0
11	3	3	3	3	-	3
12	3	3	3	0	0	0
13	-	3	3	1	-	3
14	3	3	3	3	0	0
15	0	3	1	0	-	0
16	0	3	1	0	-	0
17	0	3	1	1	2	0
18	1	2	3	3	-	3
19	3	3	3	0	-	0
20	1	0	0	0	-	0
21	2	0	1	0	0	0
22	3	1	0	1	1	0
23	-	3	3	3	-	3
24	2	3	3	3	-	0
25	3	3	3	3	-	0
26	3	3	3	3	-	3
27	3	2	3	0	0	0
28	0	3	3	1	-	0
29	3	3	3	3	-	3
30	3	3	3	3	-	3
31	3	3	3	3	-	3

T A B L A 4 (Continuación)

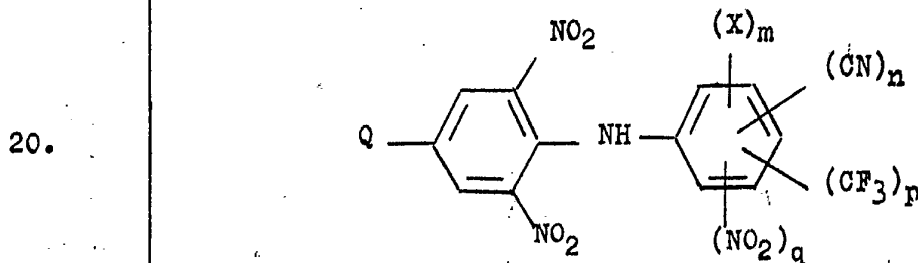
Compuesto No. (Tabla 1)	Letra clave de la enfermedad (Tabla 3)					
	A	B	C	D	E	F
32	3	3	3	3	-	1
33	1	2	3	0	0	0
34	1	3	1	0	0	0
35	3	3	3	3	0	3
36	3	3	3	3	0	0
38	2	3	3	0	0	0
39	3	3	2	0	0	0
40	3	3	3	3	0	3
41	3	3	3	0	0	0
42	3	3	3	1	0	0
43	3	3	3	3	0	3
44	3	3	3	2	0	3
45	3	3	3	0	0	-
46	0	3	3	1	0	3
47	0	3	2	3	0	2
48	0	3	3	2	0	3
49	1	1	3	0	0	0
51	3	3	3	3	0	-

N O T A
=====

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

principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a siete solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los números y fechas siguientes: 58692/72 de 20 de diciembre de 1.972; 6392/73 de 9 de febrero de 1.973; 6393/73 de 9 de febrero de 1.973; 6394/73 de 9 de febrero de 1.973; 6395/73 de 9 de febrero de 1.973; 23046/73 de 15 de mayo de 1.973; 23047/73 de 15 de mayo de 1.973; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE NUEVOS DERIVADOS DE DIFENILAMINAS CON EFECTOS PESTICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de nuevos derivados de difenilaminas con efectos pesticidas, de fórmula:

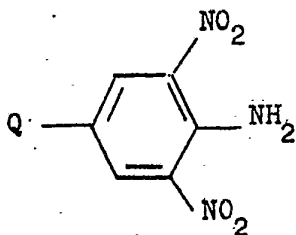


25. en la que (a) Q representa un grupo ciano o trifluormetilo y X representa un átomo de halógeno, m es un entero de 0 a 3, n es 0 ó 1, p es un entero de 0 a 2 y q es un entero de 0 a 3, siendo la suma de m, n, p y q un entero de 2 a 5; ó (b) Q representa un grupo nitro y Z representa un átomo de halógeno, m es un entero de 0 a 3, n es 0 ó 1, p es un

30.

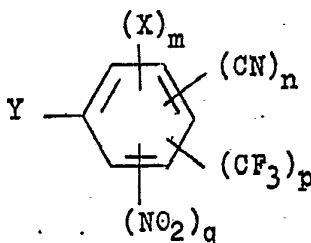
entero de 0 a 2 y q es un entero de 0 a 3, siendo la suma de n y p un entero de 1 a 3 y siendo la suma de m, n, p y q un entero de 2 a 5, caracterizado porque comprende (a) tratar un compuesto de fórmula:

5.



10.

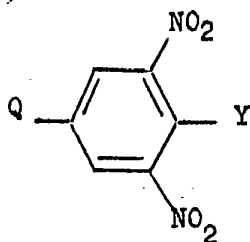
con un compuesto de fórmula:



15.

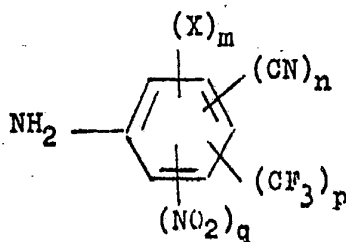
en donde Y representa un átomo de halógeno ó (b) tratar un compuesto de fórmula:

20.



25.

con un compuesto de fórmula:



30.

teniendo lugar dichos tratamientos opcionalmente en presen-

cia de una base, tal como hidruro sódico, y en presencia de un disolvente o diluyente no reactivo, tal como dimetilformamida o tetrahidrofurano.

5. 2.- Procedimiento para la obtención de nuevos derivados de difenilaminas con efectos pesticidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, -2 FEB. 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.-

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJER
p. Firmador: L. Gasla Fernández

