

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial. Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente declaración y según el contenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

11	NUMERO	1477008
21	FECHA DE PRESENTACION	19-1-79

PATENTE DE INVENCION

20	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
21	NUMERO				
	2237/78		19 de enero de 1978		INGLATERRA
	23772/78		30 de mayo de 1978		INGLATERRA.

24	FECHA DE PUBLICIDAD	25	CLASIFICACION INTERNACIONAL	26	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

24 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIFENILETERES.

27 SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

28 INVENTOR (ES)

David Cartwright.
David John Collins.

29 TITULAR (ES)

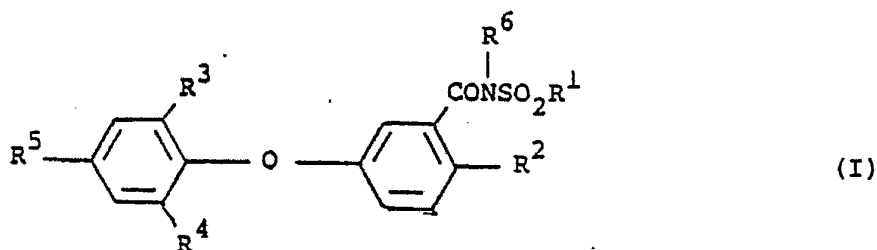
74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y PONBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos de éter difenilo útiles como herbicidas.

5 Muchos compuestos de la serie de éter difenilo ya han sido propuestos como herbicidas. Como ejemplo del gran número de publicaciones que contienen tales propuestas citamos una de las primeras -la patente británica 974.475- y una más reciente, la patente estadounidense 3.928.416.

10 De acuerdo con la presente invención, se proveen compuestos herbicidas de éter difenilo de la siguiente fórmula (I):



15 y sales de los mismos, donde R¹ es un grupo alquilo opcionalmente sustituido por uno o más átomos de flúor o por un grupo fenilo opcionalmente sustituido; R² es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo, o un grupo nitro; R es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, cloro, bromo

o yodo, un grupo alquilo, un grupo trifluorometilo o un grupo ciano; R^4 es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo, o un grupo trifluorometilo; R^5 es un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo o un grupo trifluorometilo; y R^6 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

5 Cuando uno de los grupos R^1 y R^3 es un grupo alquilo, puede ser un grupo alquilo de, por ejemplo, 1 a 12 o más átomos de carbono. Dentro de esta gama, R^1 y R^3 pueden ser, por ejemplo, un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, o t butilo. Cuando R^1 es un grupo alquilo sustituido por fenilo puede ser, por ejemplo, un grupo bencilo en el cual el radical fenilo puede ser opcionalmente sustituido, por ejemplo, por uno o más átomos de halógeno. Cuando R^1 es un grupo alquilo sustituido por flúor, puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono sustituido por uno o más átomos de flúor; por ejemplo, puede ser un grupo monofluoro-, difluoro- o trifluoro-metilo.

15 20 Los compuestos de la invención incluyen, por ejemplo, aquellos en que R^1 es un grupo metilo o etilo, R^2 es un grupo nitro, R^3 es un átomo de cloro, R^4 es un átomo de hidrógeno, R^5 es un átomo de cloro o un grupo trifluorometilo y R^6 es un átomo de hidrógeno.

25 Otro grupo de compuestos de la invención es el de

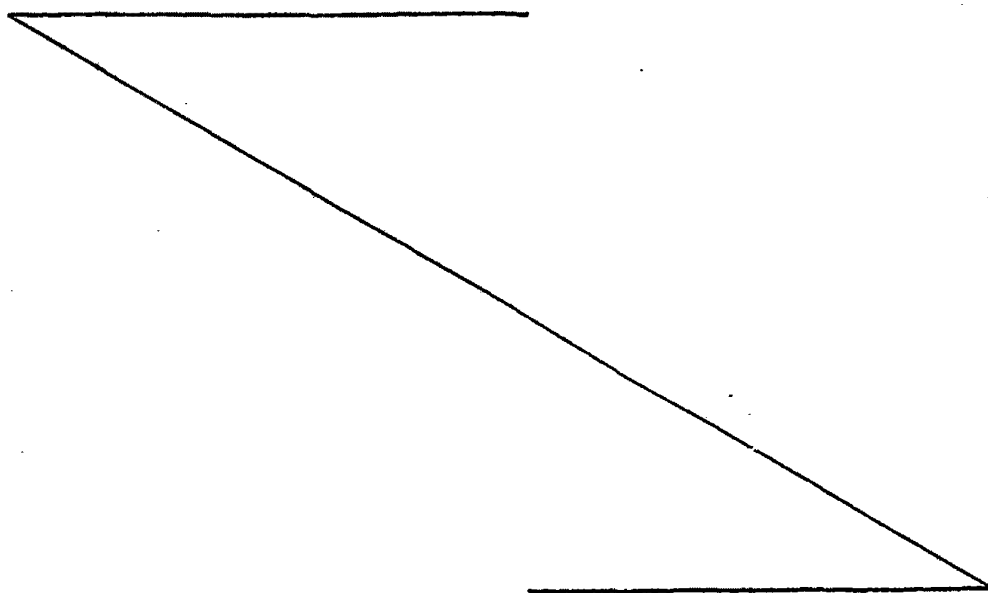
aquellos en que R^1 es un grupo metilo; R^2 es un átomo de cloro o bromo; R^3 es un átomo de cloro; R^4 es un átomo de hidrógeno; R^5 es un átomo de cloro o un grupo trifluorometilo; R^6 es un átomo de hidrógeno.

5 Cuando el grupo R^6 es un átomo de hidrógeno, los compuestos obtenidos según la invención son capaces en principio de existir en forma tautomérica en la que este átomo de hidrógeno está unido no al átomo de nitrógeno, sino al átomo de oxígeno del grupo carbonilo adyacente, con la con-

10 secuente transposición de los enlaces químicos de la molécula.

Las fórmulas estructurales dadas en esta memoria intentan incluir y representar a las formas alternativas y tautoméricas.

15 En el cuadro 1 a continuación se enumeran ejemplos particulares de los compuestos de la presente invención.



CUADRO 1

Compuesto Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Punto de Fusión °C
1	CH ₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	201
2	C ₂ H ₅	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	161.5
3	C ₃ H ₇	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	179
4	C ₄ H ₉	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	193
5	C ₆ H ₁₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	171
6	CH ₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	CH ₃	117
7	CH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	185.5
8	CH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	CH ₃	116
9	CH ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	164
10	CH ₃	Br	Cl	H	CF ₃	CH ₃	108
11	CH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	168
12	C ₄ H ₉	H	Cl	H	CF ₃	H	102
13	CH ₂ C ₆ H ₅	H	Cl	H	CF ₃	H	185.5
14	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	124.5-126
15	CH ₃	H	CN	H	CF ₃	H	198-199
16	CH ₃	NO ₂	CN	H	CF ₃	H	171-172
17	CH ₃	NO ₂	Cl	H	C	H	162-183
18	C ₄ H ₉	NO ₂	Cl	H	Cl	H	198-200
19	CH ₃	H	Cl	H	Cl	H	184-187
20	CH ₃	Br	Cl	H	Cl	H	146-147
21	CH ₃	NO ₂	Cl	Cl	Cl	H	227.5-228
22	CH ₃	NO ₂	Br	Br	Br	H	237-239
23	CH ₃	NO ₂	CH ₃	H	Cl	H	177.5-178.5
24	isoc ₃ H ₇	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	146
25	CH ₃	H	CF ₃	H	Cl	H	129-130
26	CF ₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	100
27	C ₃ H ₇	Cl	Cl	H	CF ₃	H	146
28	C ₄ H ₉	Cl	Cl	H	CF ₃	H	149.5

Otros ejemplos de compuestos que se hallan dentro del alcance de la invención incluyen los siguientes:

2-cloro-5-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenoxi)-N-metanosulfonilbenzamida;

5 2-nitro-5-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenoxi)-N-metanosulfonilbenzamida;

5-(2,4-dibromofenoxi)-2-nitro-N-metanosulfonilbenzamida;

5-(4-cloro-2-trifluorometilfenoxi)-2-nitro-N-metanosulfonilbenzamida;

10 5-(2,4-dicloro-6-metilfenoxi)-2-nitro-N-metanosulfonilbenzamida;

5-(2,4-dicloro-6-fluorofenoxi)-2-nitro-N-metanosulfonilbenzamida;

5-(2-cloro-4-fluorofenoxi)-2-nitro-N-metanosulfonilbenzamida;

15 5-(bis-2,4-trifluorometilfenoxi)-2-nitro-N-metanosulfonilbenzamida;

5-(2-cloro-4-bromofenoxi)-N-metanosulfonilbenzamida;

5-(2-yodo-4-trifluorometilfenoxi)-2-nitro-N-metanosulfonilbenzamida;

20 5-(2-bromo-4-trifluorometilfenoxi)-2-nitro-N-metanosulfonilbenzamida;

5-(2-cloro-6-fluoro-4-trifluorometilfenoxi)-2-nitro-N-metanosulfonilbenzamida;

5-(4-bromo-2-clorofenoxi)-2-nitro-N-metanosulfonilbenzamida.

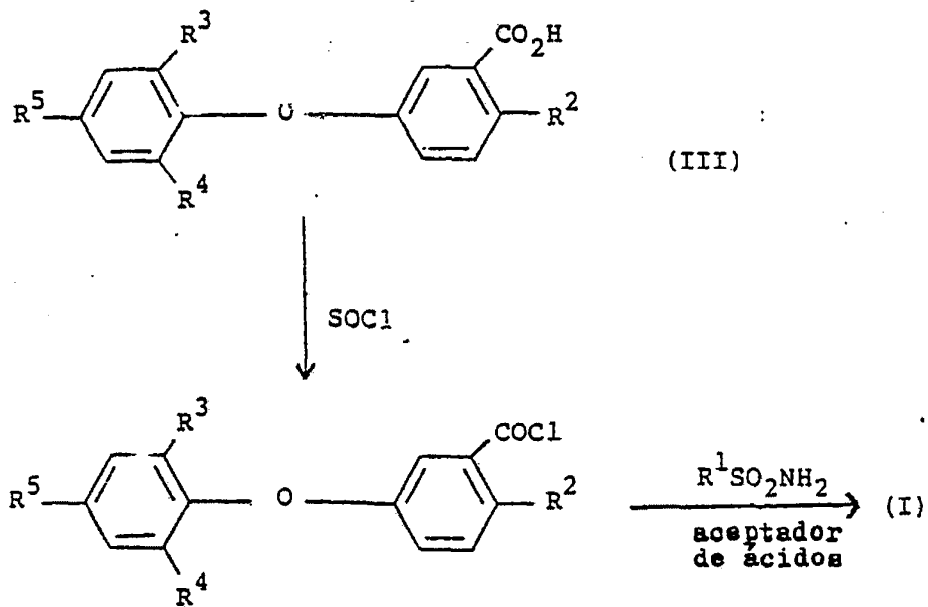
25 Los compuestos de la invención donde el grupo R⁶

es un átomo de hidrógeno son ácidos y forman sales con bases. Ambas formas, ácidas y salinas de los compuestos pueden usarse como herbicidas. Las sales incluyen sales metálicas y sales formadas de cationes de amonio y amonio sustituido. Entre las sales metálicas hay aquellas en que el catión metálico es alcalino, por ejemplo, un catión de sodio, potasio o litio, o un catión alcalinotérreo, por ejemplo, de calcio o magnesio. Los cationes de amonio sustituido incluyen cationes sustituidos de mono-, di-, tri- y tetra-amonio, en los cuales los sustituyentes pueden ser, por ejemplo, un radical alquilo o alquenilo de 1 a 20 átomos de carbono, con teniendo opcionalmente uno o más sustituyentes hidroxil, alcoxi o fenilo. Ejemplos especiales de cationes de amonio sustituido incluyen isopropilamonio, trietanolamonio, bencil trimetilamonio, morfolinio, piperidinio, trimetilamonio, trietilamonio, metoxietilamonio, dodecilamonio y octadecilamonio, y las sales de amonio derivadas de las mezclas de aminas obtenibles en el comercio bajo los nombres de fábrica Armeen 12D, Armeen 16D, Armeen 18D, Armeen C, Armeen S, Armeen T y Armeen O.

Los compuestos de la invención pueden prepararse por métodos ya conocidos, aunque se cree que estos métodos no han sido aplicados anteriormente para hacer los compuestos de la presente invención. Por ejemplo, los compuestos donde R⁶ es hidrógeno pueden prepararse por el método ilus-

trado en el esquema A.

Esquema A



5

En el esquema A, un ácido carboxílico (III) adecuadamente sustituido se convierte en el cloruro ácido (IV) correspondiente por tratamiento con por lo menos una proporción molar de cloruro de tionilo u otro agente clorante tal como oxiclорuro de fósforo o pentacloruro de fósforo, de

10

acuerdo con procedimientos convencionales. El cloruro ácido (IV) así obtenido se trata luego con una alcanosulfonamida de la fórmula $R^1SO_2NH_2$ en presencia de un aceptador de ácidos para obtener los compuestos de la invención (I). Las sulfonamidas $R^1SO_2NH_2$ son conocidas o pueden prepararse por métodos convencionales.

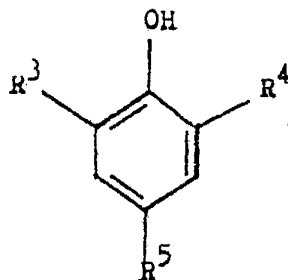
El aceptador de ácidos puede ser una amina terciaria tal como dimetilánilina o piridina. La reacción puede efectuarse a temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta temperaturas elevadas, por ejemplo de 25°C a 150°C. Los productos (I) pueden aislarse por métodos convencionales.

Los ácidos carboxílicos (III) necesarios para el esquema A en muchos casos son conocidos; sin embargo, los compuestos que no hayan sido descritos anteriormente en las publicaciones pueden prepararse por los métodos descritos para los compuestos conocidos.

Los compuestos donde el grupo R^5 es un grupo trifluorometilo, R^3 es hidrógeno, cloro o ciano, y R^4 es hidrógeno, por ejemplo, pueden prepararse haciendo reaccionar a temperatura elevada un trifluorometil benceno sustituido en la posición 4 con un átomo de cloro o flúor, (a) con ácido meta-hidroxibenzoico en presencia de un agente alcalino tal como carbonato de sodio o potasio, o (b) con la sal disódica o dipotásica de ácido meta-hidroxibenzoico. Cuando se emplea éste método el sustituyente de R^2 necesario en el producto

5 final (en los casos en que R^2 no es hidrógeno) puede introducirse convenientemente por halogenación o nitratación del éter difenilo así obtenido como se ilustra en los ejemplos 5 y 7. La reacción del ácido meta-hidroxibenzoico y el trifluorometil benceno sustituido por 4-cloro o fluoro, generalmente se efectúa a una temperatura entre los 100°C y 180°C en un solvente orgánico aprótico polar, tal como sulfóxido de dimetilo, dimetil formamida, sulfolano, N-metil-2-pirrolidona, triamida hexametilfosfórica, y solventes similares. 10 La nitratación del éter de difenilo así obtenido puede efectuarse en forma convencional, por ejemplo usando un agente nitrante tal como ácido nítrico/ácido sulfúrico, o nitrato de potasio/ácido sulfúrico, opcionalmente con un solvente tal como dicloruro de etileno, dicloruro de metileno, cloroformo o percloroetileno. 15

En un segundo método para preparar los ácidos carboxílicos (III), se hace reaccionar un éster, tal como el éster de metilo, de ácido 5-cloro-2-nitrobenzoico con un fenol de la siguiente fórmula:



25 en presencia de una base, tal como hidróxido o carbonato de sodio o potasio o similar. De preferencia, la reacción se efectúa a una temperatura entre los 100°C y los 180°C en un solvente aprótico dipolar elegido entre los mencionados precedentemente. Este método provee compuestos de la fórmula

(III) en los que el grupo carboxi es esterificado. El grupo de ésteres puede hidrolizarse por procedimientos estándar, tales como tratamiento con álcali para obtener los compues-

5

tos de la fórmula (III) como se ilustra en el ejemplo 8. Este método necesariamente provee compuestos (III) donde R^2 es un grupo nitro. Si se desea puede reducirse el grupo nitro por los procedimientos estándar a un grupo amínico, diazotado, y convertido en un sustituyente de bromo o cloro, como se describe en el ejemplo 10, produciendo así compues-

10

tos (III) donde R^2 es bromo o cloro. Un tercer método para preparar los ácidos carboxí-

licos (III) es hacer reaccionar un 4-cloronitrobenzenc susti-

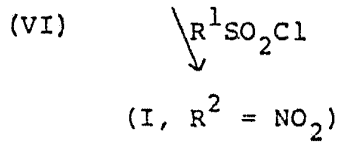
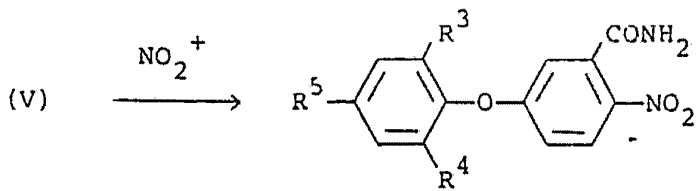
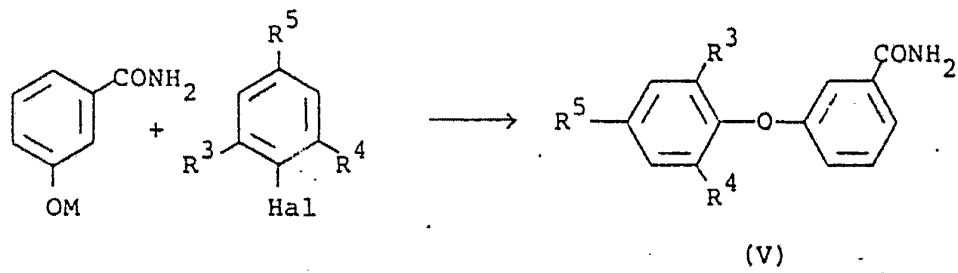
15

tuido con ácido meta-hidroxibenzoico en presencia de una base como se describe en el primer método más arriba. De este modo, la reacción de 3,4-dicloronitrobenzenc con ácido meta-hidroxibenzoico da ácido 3-(2-cloro-4-nitrofenoxi)benzoico. El grupo nitro en este compuesto puede entonces reducirse a un grupo amínico por un procedimiento convencional, diazotarse y convertirse en un átomo de bromo o cloro, como se

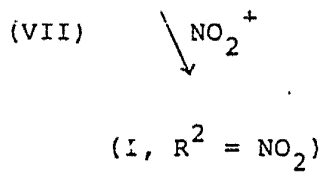
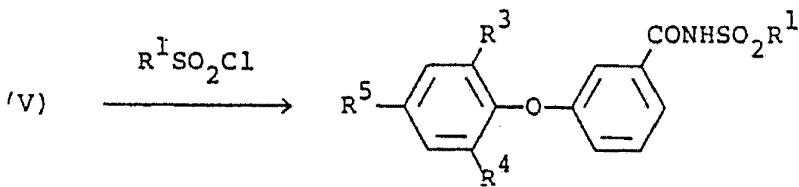
20

ilustra en el ejemplo 9. Otro método para preparar compuestos de la invención, en que R^2 es un grupo nitro, se describe en el esquema B.

Esquema B



5



En el esquema B, los símbolos R^1 a R^5 inclusive tienen los significados que les fueron asignados previamente. El símbolo M representa un metal, por ejemplo un metal alcalino, como sodio o potasio. El símbolo Hal significa halógeno, por ejemplo cloro o bromo.

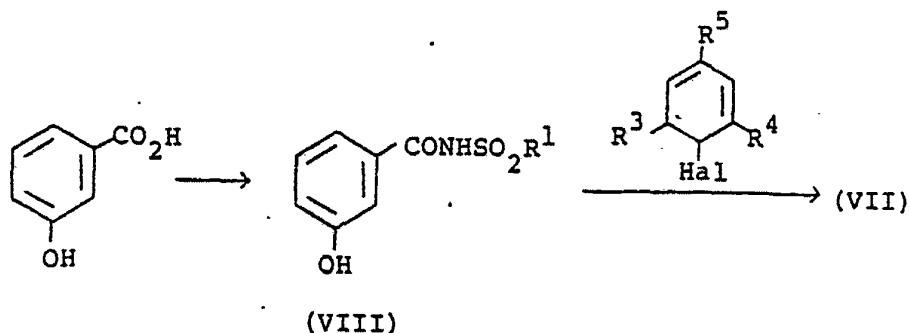
De acuerdo con el esquema B, se hace reaccionar una sal metálica de metahidroxibenzamida con un halobenceno adecuadamente sustituido para obtener el éter difenilo (V). La reacción puede efectuarse en un solvente o diluyente inerte a los reactivos y se puede acelerar mediante la aplicación de calor. El éter difenilo (V) puede entonces convertirse en los compuestos de la invención (I) mediante una u otra de las alternativas indicadas en el esquema B. En la primera alternativa el éter difenilo (V) es tratado con un agente nitrante, denotado por el símbolo NO_2^+ en el esquema B. El compuesto nitro (VI) así obtenido es tratado luego con un cloruro de alcanosulfonilo R^1SO_2Cl en presencia de un aceptador de ácidos tal como piridina para obtener el compuesto de la invención (I, $R^1 = NO_2$).

En la segunda alternativa ilustrada en el esquema B, se invierten los pasos indicados en la primera. Así, el éter difenilo (V) se trata primeramente con un cloruro de alcanosulfonilo R^1SO_2Cl en presencia de un aceptador de ácidos, y el producto (VII) así obtenido es tratado luego con un agente nitrante para obtener el compuesto de la invención

(I, $R^2 = \text{NO}_2$).

Otro esquema para la preparación de compuestos de la invención, en el cual R^2 es un grupo nitro, se ilustra en el esquema C que sigue:

5 Esquema C



10 En el esquema C, se convierte ácido metahidroxi-
benzoico en el derivado amídico (VIII). Esto puede hacerse
convirtiendo el ácido en cloruro de metahidroxibenzoilo por
15 métodos estándar, y haciendo reaccionar el cloruro de meta-
hidroxibenzoilo con la alcanosulfonamida $R^1\text{SO}_2\text{NH}_2$ apropiada
en presencia de un aceptador de ácidos tal como piridina.
Alternativamente, puede convertirse el ácido metahidroxi-
benzoico en metahidroxibenzamida por métodos estándar,

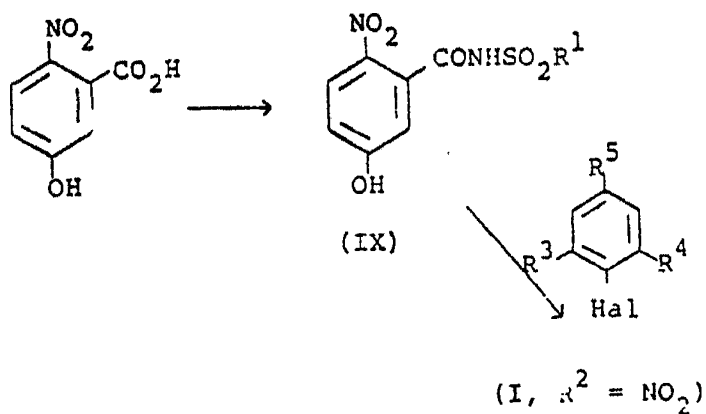
haciendo reaccionar luego la metahidroxibenzamida con el cloro de alcanosulfonilo apropiado R^1SO_2Cl en presencia de un aceptador de ácidos tal como piridina. El derivado amídico (VIII) preparado por cualquiera de estos métodos se hace reaccionar en la forma de su sal metálica, por ejemplo, su sal de fenolato de sodio o potasio, con el halobenceno sustituido para obtener el derivado de difenil éter (VII). Este puede convertirse luego por nitración, como en el esquema B, en el compuesto de la invención (I, $R^2 = NO_2$).

5

10

Otro método para la preparación de compuestos de la invención en los que R^2 es un grupo nitro, es el que se describe en el esquema D a continuación:

Esquema D

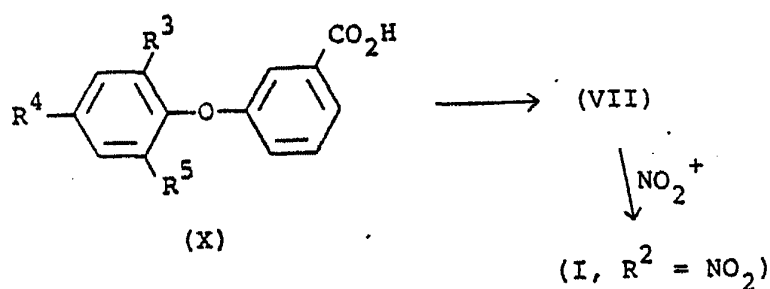


15

En el esquema D se convierte ácido 3-hidroxi-6-nitrobenzoico en el derivado amídico (IX). Esto puede hacerse convirtiendo el ácido en el cloruro ácido correspondiente usando métodos estándar. Luego se hace reaccionar el cloruro ácido con la alcanosulfonamida apropiada $R^1SO_2NH_2$ en presencia de un aceptador de ácidos (v.g. piridina) para obtener el derivado amídico (IX). Alternativamente, el ácido 3-hidroxi-6-nitrobenzoico puede convertirse en 3-hidroxi-6-nitrobenzamida por los métodos estándar, y luego se hace reaccionar la benzamida con el cloruro de alcanosulfonilo apropiado R^1SO_2Cl en presencia de un aceptador de ácidos (v.g. piridina) para obtener el derivado amídico (IX). Este derivado amídico (IX) obtenido por cualquier método se puede, en forma de su sal de fenolato, hacer reaccionar con un metal alcalino (por ejemplo sodio o potasio) con un halobenceno convenientemente sustituido para obtener el compuesto de la invención (I, $R = NO_2$). La reacción con el halobenceno puede efectuarse en un solvente o diluyente inerte a los reactivos y puede acelerarse mediante la aplicación de calor.

Otro método para preparar compuestos de la invención donde R^2 es un grupo nitro se describe en el esquema E a continuación:

Esquema E



5 En el esquema E el ácido carboxílico (X) se convierte en el derivado amídico de la fórmula (VII) ilustrado en el esquema B. Después, éste se puede nitrar como se ilustra en el esquema B para obtener el compuesto necesario. La conversión del ácido (X) en el derivado amídico (VII) puede efectuarse convirtiendo el ácido carboxílico en el cloruro ácido correspondiente por métodos estándar y luego haciendo reaccionar este cloruro ácido con la alcanosulfonamida apropiada R¹SO₂NH₂ en presencia de un aceptador de ácidos para obtener el derivado amídico (VII). Alternativamente, el ácido carboxílico (X) puede convertirse en la amida de ácido carboxílico por métodos estándar y después se
10 hace reaccionar la amida con el cloruro de alcanosulfonilo R¹SO₂Cl apropiado en presencia de un aceptador de ácidos
15

para obtener el derivado amídico (VII).

Los esquemas B a E precedentes se refieren a compuestos en que R^2 es un grupo nitro. Sin embargo, resultará evidente que estos esquemas pueden adaptarse fácilmente para preparar otros compuestos en los que R^2 es halógeno.

Los compuestos de la invención en que R^6 es un grupo alquilo pueden prepararse a partir de los compuestos correspondientes en los que el grupo R^6 es un átomo de hidrógeno, por reacción con diazoalcano. Por lo tanto, donde R^6 es un grupo metilo, se puede hacer reaccionar el compuesto correspondiente en el que R^6 es hidrógeno con diazometano y el compuesto correspondiente en el que R^6 es metilo recuperado. Los procedimientos para efectuar estas reacciones de metilación son bien conocidas a los entendidos en la materia.

Los compuestos de la invención son útiles como herbicidas tanto antes como después de la emergencia. Los herbicidas de preemergencia generalmente se usan para tratar el suelo donde se habrá de plantar un cultivo, ya sea aplicándolos antes o durante la siembra, o después de la siembra y antes de que emerja el cultivo. Los herbicidas de postemergencia se aplican después que las plantas hayan emergido del suelo. Los compuestos de la invención pueden usarse como herbicidas selectivos en una variedad de cultivos, entre ellos, por ejemplo, el algodón, la soja, las arvejas, el

trigo, la cebada y el arroz. También pueden usarse los compuestos de la invención como herbicidas totales. Estos compuestos pueden aplicarse mediante cualquiera de las técnicas convencionales para la aplicación de herbicidas. Cuando se aplican como herbicidas de preemergencia pueden, por ejemplo, rociarse sobre la superficie del suelo antes o durante la siembra, o bien después de la siembra y antes de la emergencia de las plantas. En algunas situaciones, por ejemplo, en la aplicación de preemergencia a cultivos de soja puede ser ventajoso incorporar el compuesto de la invención al suelo antes de plantar el cultivo. Ello puede hacerse aplicando el compuesto a la superficie del suelo y luego pasando un escarificador de discos o rastrillador para mezclar el compuesto con la tierra. Alternativamente, pueden usarse los aplicadores ideados para colocar herbicidas en franjas debajo de la superficie del suelo.

Por lo tanto, en otro aspecto, la invención provee un proceso para matar o dañar seriamente plantas no deseadas, que comprende la aplicación a las plantas o al lugar donde éstas crecen un compuesto de la fórmula (I) o una sal del mismo, tal como se define precedentemente.

Como comprenderán los entendidos en la materia, la cantidad del compuesto (I) aplicada dependerá de varios factores, por ejemplo, del compuesto elegido en particular de la identidad de las plantas indeseadas. Como guía general,

sin embargo, generalmente es adecuado usar una cantidad de 0,1 a 5,0 kilogramos por hectárea, aunque se prefiere una cantidad entre 0,25 y 1,0 kilogramos por hectárea.

5 Como ejemplos en particular de los compuestos que pueden usarse como herbicidas selectivos en cultivos de algodón citamos los compuestos 1, 2, 7, 9 y 17 del cuadro I.

Como ejemplos en particular de compuestos que pueden usarse como herbicidas selectivos en cultivos de arroz citamos los compuestos 7, 8, 9 y 17 del cuadro I.

10 Para cultivos de soja citamos como ejemplos de herbicidas selectivos los compuestos 1 a 6, 16 a 18 y 21 a 24 del cuadro I.

15 De preferencia, el compuesto se aplica a razón de 0,1 a 1,5 kilogramos por hectárea del cultivo de soja. El compuesto puede aplicarse antes o después de la emergencia del cultivo. Los compuestos de la invención ofrecen la ventaja de que son capaces de controlar el Cyperus rotundus y el maíz. El maíz puede aparecer como maleza en cultivos de soja plantados en suelos donde anteriormente se cultivó maíz.

20 Los compuestos usados en el proceso de la invención se aplican preferentemente en forma de una composición en la que el ingrediente activo se mezcla con un portador que contiene un diluyente sólido o líquido. Por lo tanto, en otro aspecto, la invención provee una composición herbicida que contiene como ingrediente activo un compuesto de la
25

fórmula (I) tal como se define precedentemente, mezclado con un diluyente sólido o líquido. De preferencia, la composición contiene, asimismo, un agente activo superficialmente.

5 Las composiciones sólidas de la invención pueden ser, por ejemplo, en forma de polvos finos, o en forma de gránulos. Los diluyentes sólidos apropiados incluyen caolín, bentonita, diatomita, dolomita, carbonato de calcio, talco, magnesia en polvo y tierra de batán. Las composiciones sólidas también comprenden polvos y gránulos solubles que pueden contener una sal de un compuesto de la invención mezclada con un portador soluble en agua, o una mezcla de un compuesto de la invención en el que R⁶ es hidrógeno, con un álcali, tal como carbonato de sodio o potasio; cuando se mezcla con agua, la composición da una solución de una sal del compuesto de la invención.

10

15

Las composiciones sólidas también pueden ser en forma de polvos o granos dispersibles que contienen, además del ingrediente activo, un agente humectante para facilitar la dispersión del polvo o los granos en líquidos. Tales polvos o granos pueden incluir materiales de carga, agentes de suspensión, etc.

20

Las composiciones líquidas incluyen soluciones acuosas, dispersiones y emulsiones que contienen el ingrediente activo, preferentemente en presencia de uno o más agentes activos superficialmente. Pueden usarse agua o

25

líquidos orgánicos para preparar soluciones, dispersiones, o emulsiones del ingrediente activo. Las composiciones líquidas de la invención también pueden contener uno o más inhibidores de corrosión tales como bromuro de laurilo isoquinolinio.

5

Los agentes activos superficialmente pueden ser del tipo catiónico, aniónico o no iónico. Los agentes apropiados del tipo catiónico incluyen, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario tales como bromuro de cetiltrimetilamonio. Los agentes apropiados del tipo aniónico incluyen, por ejemplo, jabones, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico, tales como sulfato de sodio laurilo; y sales de compuestos aromáticos sulfonados tales como sulfonato de dodecibenceno, lignosulfonato de sodio, calcio y amonio, sulfonato de butilnaftaleno, y una mezcla de las sales de sodio de ácido diisopropil- y triisopropil-naftaleno sulfónico.

Los agentes apropiados del tipo no iónico incluyen, por ejemplo, los productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes grasos tales como alcohol de oleilo y alcohol de cetilo, o con fenoles alquílicos tales como octilfenol, nonilfenol y octilcresol. Otros agentes no iónicos son los ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga y anhídridos de hexitol, por ejemplo monolaurato de sorbitol; los productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno, y las lecitinas.

10

15

20

25

Las composiciones que se van a usar en forma de so-
luciones, dispersiones o emulsiones acuosas generalmente se
proveen en forma de concentrados que contienen una alta pro-
porción del ingrediente activo, diluyéndose el concentrado
5 con agua antes de usarse. Por lo general, estos concentra-
dos deben poder soportar largos períodos de almacenaje y ser
capaces de diluirse con agua para formar preparaciones acuo-
sas que se mantengan homogéneas durante un tiempo suficiente
para poder aplicarlas con equipos rociadores convencionales.

10 Las composiciones de la invención pueden contener,
además de portadores y agentes activos superficialmente, va-
rios otros componentes para aumentar su utilidad. Por ejem-
plo, pueden contener sales amortiguadoras para mantener el
pH de la composición dentro de una escala deseada; agentes
15 anticongelantes, tales como glicol de urea o propileno; ad-
yuvantes tales como aceites y humectantes; y secuestrantes,
tales como ácido cítrico y ácido etilendiamintetracético,
que ayudan a evitar la formación de precipitados insolubles
cuando las composiciones se diluyen con agua dura. Las dis-
20 persiones acuosas pueden contener agentes contra la sedimen-
tación y la aglutinación. En general, las composiciones pue-
den contener una tintura o pigmento para impartir un color
característico. Pueden agregarse agentes para aumentar la
viscosidad, para reducir la formación de gotas finas durante
25 la rociadura y reducir así la dispersión del rocío. Los cono

cedores del arte de la formulación conocerán otros agregados útiles para determinados fines.

5 En general, los concentrados podrán contener convenientemente entre un 10 y un 85% y, de preferencia, entre un 25 y un 60% por peso de ingrediente activo. Las preparaciones diluídas, listas para usarse, podrán contener distintas cantidades del ingrediente activo, según el fin para el cual se habrán de usar; sin embargo, las preparaciones diluídas apropiadas para muchos usos contienen entre un 0,01% y un 10%
10 y preferiblemente entre un 0,1% y un 1% por peso del ingrediente activo.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención; en ellos, todas las partes son por peso y todas las temperaturas en grados centígrados, salvo indicación contraria.

15 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto N° 1 del cuadro 1.

20 Se calentó ácido 5-(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)-2-nitrobenzoico (1,58 g) bajo reflujo en un exceso de cloruro de tionilo (20 ml) durante 90 minutos. Se eliminó el exceso de cloruro de tionilo en vacío y se recogió el aceite resultante en piridina seca (20 ml). Se agregó metanosulfonamida (0,45 g) y se agitó la mezcla a la temperatura ambiente durante toda la noche. Se eliminó la piridina en

vacío, se mezcló el aceite remanente con ácido clorhídrico 2-molar y se extrajo con éter (2 x 100 ml). Se lavaron los extractos etéreos con agua (100 ml), se secaron y se evaporaron en vacío. El sólido residual se recristalizó a partir de isopropanol para obtener 5-(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)-2-nitro-N-metanosulfonilbenzamida (compuesto N° 1) con un punto de fusión de 201°C. De igual modo, pero usando el éter difenilo sustituido por carboxi y la sulfonamida apropiados en lugar de metanosulfonamida, se prepararon los compuestos que figuran en el cuadro 1, con excepción de los compuestos 6, 8 y 10 cuya preparación se describe en el ejemplo 3.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra un método alternativo de preparación del compuesto N° 1 del cuadro 1, distinto del que se describe en el ejemplo anterior.

Se recogió ácido 3-(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)benzoico (20,5 g) en cloruro de tionilo (50 ml) y se calentó bajo reflujo durante 2 horas. Se eliminó el exceso de cloruro de tionilo a presión reducida. El cloruro ácido remanente se agitó y se enfrió sobre hielo y sal, y mientras estaba seco se agregó piridina enfriada (50 ml). Después de 5 minutos se agregó metanosulfonamida (6,4 g). Una vez que se disolvió, se quitó el baño de hielo y sal y se dejó la

mezcla a la temperatura ambiente durante toda la noche. Luego se eliminó la piridina a presión reducida. El residuo se lavó con agua y se disolvió en acetato de etilo. Se lavó la solución con ácido clorhídrico 2-molar, luego con agua, se secó y se evaporó. Se recristalizó el residuo (22 g) a partir de una mezcla de acetato de etilo y éter de petróleo (p.e. 60° a 80°C) obteniéndose 3-(2-cloro-4-trifluorometil)-N-metanosulfonilbenzamida, con un punto de fusión de 173° a 174°C.

El derivado de benzamida así preparado (1,6 g) se agregó a una mezcla de ácido sulfúrico concentrado (6,4 ml) y dicloroetano (4 ml), la que se agitó, manteniéndola a 0°C en un baño de hielo y sal. Después de 5 minutos se agregó nitrato de potasio (0,51 g) en porciones durante un período de 15 minutos. Se agitó la mezcla durante otros 45 minutos a 0°C y luego se almacenó a -18°C durante toda la noche. Se volcó la mezcla en agua y hielo (60 ml) y luego se extrajo con acetato de etilo. El extracto de acetato de etilo se lavó con agua, se secó y se evaporó. El residuo se cristalizó dos veces a partir de una mezcla de acetato de etilo y éter de petróleo (p.e. 60° a 80°C), obteniéndose el compuesto N° 1 (1,0 g) identificado por su punto de fusión y sus propiedades espectrales con el compuesto obtenido en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

5 Este ejemplo ilustra la preparación de los compues-
tos Nos. 6, 8 y 10 del cuadro 1. Se enfrió a 0°C el compues-
to N° 1 (1,8 g) en éter dietilo (50 ml) que contenía un poco
de metanol, mientras se agregaba una solución de diazometano
en éter, hasta que el color amarillo de la solución no desa-
pareciera después de agregado. Se dejó la solución toda la
noche a la temperatura ambiente y se agregó una gota de áci-
do acético glacial para destruir el exceso de diazometano.
10 Se eliminó el solvente y el aceite remanente se recogió en
acetato de etilo; se lavó la solución con solución de bicar-
bonato de sodio y luego con agua, se secó y se evaporó, dan-
do un aceite. Este aceite se extractó con petróleo harvien-
do (p.e. 60° a 80°C); los extractos enfriados depositaron un
15 aceite, el que se disolvió en un mínimo de éter dietilo y se
dejó reposar. El sólido blanco que se separó fue recogido y
secado obteniéndose el compuesto N° 6 (0,5 g). Los compues-
tos 8 y 10 se prepararon en forma similar, usando diazometa-
no y los compuestos Nos. 7 y 9, respectivamente, como mate-
20 riales iniciales.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de ácido 2-clo-
ro-5(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)benzoico.

Se calentó bajo reflujo una solución de ácido

3(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)benzoico (5 g) en ácido acético glacial (30 ml) mientras se pasaba cloro a través de la solución, durante 5 horas. Se dejó reposar la solución durante 2 días a la temperatura ambiente y se echó en agua fría (500 ml), separándose un sólido gomoso blanquecino. Este se extrajo con acetato de etilo y se secó y evaporó el extracto. El aceite marrón remanente se disolvió en una solución de bicarbonato de sodio y se extrajo la solución con acetato de etilo. Se aciduló la solución acuosa con ácido clorhídrico. Se decantó la solución separándose la goma precipitada, la que se recogió en hexano hirviendo. La solución de hexano se filtró y se dejó enfriar. El ácido 2-cloro-5(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)benzoico se obtuvo (1,0 g) en forma de cristales, p.e. 103° a 104°C. Se usó este ácido como material inicial para los compuestos 7 y 8.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de ácido 2-bromo-5(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)benzoico.

Se calentó bajo reflujo benzoato de 3(-cloro-4-trifluorometilfenoxi)-metilo (10 g) bajo reflujo en ácido acético glacial (50 ml) mientras se agregaba bromo (19,4 g), gota a gota, durante un período de una hora. Se calentó la mezcla bajo reflujo durante otras 4 horas, y se agregó más bromo (20 g). Se calentó esta mezcla durante otras 8 horas

bajo reflujo. Se eliminaron por evaporación el ácido acético y el exceso de bromo y el residuo se recogió en agua y se llevó el pH a 7 con bicarbonato de sodio. Se extractó la solución con éter y luego se aciduló. El sólido blanco gomoso que se separó se extractó con diclorometano. Se secó la solución de diclorometano y se evaporó, obteniéndose un sólido blanco, el que se identificó como ácido 2-bromo-5-(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)benzoico. Este ácido (8 g) se calentó bajo reflujo durante 2½ horas en cloruro de tionilo (30 ml) y luego se eliminó el exceso de cloruro de tionilo. Se trató el residuo a 10°C con una solución de sodio (0,6 g) disuelto en metanol (40 ml) y luego se calentó bajo reflujo durante una hora. Se eliminó el solvente, y el residuo se agitó con agua y éter. La destilación de la solución estérea dio el éster metílico requerido (5,2 g), p.e. 152° a 154°C/C, 1 Torr. Hidrólisis alcalina de este éster dio el ácido carboxílico necesario como material inicial para la preparación de los compuestos 9 y 10 del cuadro 1.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de ácido 3-(4-trifluorometilfenoxi)benzoico.

Se agregó ácido 3-hidroxibenzoico (6,9 g) en porciones a hidróxido de potasio (6,9 g) en solución en metanol seco (30 ml), con agitación. Una vez terminada la adición,

se dejó la mezcla durante 15 minutos a la temperatura ambiente y luego se eliminó el solvente bajo presión reducida. Se disolvió el residuo en sulfóxido de dimetilo (30 ml) y carbonato de potasio anhidro (2,5 g), seguido de p-clorobenzotrifluoruro (9,03 g) en sulfóxido de dimetilo (10 ml), gota a gota, con agitación. Se agitó y calentó la mezcla a 115°C durante 20 horas, luego se enfrió y se volcó en agua. Se extractó la mezcla dos veces con acetato de etilo y luego se llevó el pH de la solución acuosa a 2 con ácido clorhídrico concentrado. El sólido que se separó se secó y lavó con petróleo (p.e. 40° a 60°C) y se recrystalizó a partir de una mezcla de tolueno y petróleo para obtener 6,6 g del ácido 3-(4-trifluorometilfenoxi)benzoico requerido, p.f. 140° a 142°C, el que se usó como material inicial para el compuesto N° 14 del cuadro 1.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de ácido 5-(2-ciano-4-trifluorometilfenoxi)benzoico usado como material inicial para el compuesto N° 15 del cuadro 1, y de ácido 2-nitro-5-(2-ciano-4-trifluorometilfenoxi)benzoico útil como material inicial para el compuesto 16.

(a) Preparación de ácido 3-(2-ciano-4-trifluorometilfenoxi)benzoico.

Se agitaron juntos ácido 3-hidroxibenzoico (27,6 g)

4-cloro-3-cianobenzotrifluoruro (41,1 g) y carbonato de potasio anhidro (55,2 g) durante 7½ horas a 100°C en dimetilformamida seca (500 ml) y luego se dejaron reposar a la temperatura ambiente durante 65 horas. Luego se eliminó el solvente bajo presión reducida, se recogió el residuo en agua y se aciduló con ácido clorhídrico diluido. Se lavó con agua el sólido que se separó, se disolvió en éter y la solución se secó y se concentró. El sólido incoloro que se separó se recristalizó para obtener el derivado de ácido benzoico (24,0 g) con un punto de fusión de 224° a 226°C.

(b) Preparación de ácido 5-(2-ciano-4-trifluorometilfenoxi)-2-nitrobenzoico.

Se agregó el producto de (a) en porciones a una mezcla de 1,2-dicloroetano (25 ml) y ácido sulfúrico concentrado (40 ml) agitado a 0°C. Se agregó nitrato de potasio (3,13 g) en porciones, con agitación, a 0°C durante un período de 15 minutos. Luego se agitó la mezcla a 0°C durante 30 minutos, se dejó calentar a la temperatura ambiente y se echó en 200 ml de hielo y agua. Se agitó la mezcla hasta que se disolviera el hielo y se filtró por succión. El sólido que se separó al evaporarse el dicloroetano se lavó con agua y se recogió en éter. La solución etérea se trató con carbón vegetal, se secó y se agregó patrón (p.e. 40° a 60°C). El sólido que se separó se identificó como el derivado de ácido benzoico (7,8 g) requerido, p.f. 190° a 192°C.

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la preparación de ácido 5-(2,4-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoico, útil como material inicial para la preparación del compuesto 17 del cuadro 1.

5 El compuesto conocido benzoato de 2-nitro-5-(2,4-diclorofenoxi)metilo (55,0 g) se calentó bajo reflujo con una solución de hidróxido de sodio 2-molar durante 4 horas. Se enfrió la solución transparente y se aciduló con ácido clorhídrico. Se separó una goma amarilla, la que se cristalizó al agitarse. Se recristalizó el sólido a partir de tolueno para obtener el derivado de ácido benzoico requerido (30,2 g), p.f. 167,5° a 169,5°C.

Ejemplo 9

15 Este ejemplo ilustra la preparación de ácido 3(2,4-diclorofenoxi)benzoico.

(a) Preparación de ácido 3(2-cloro-4-nitrofenoxi)benzoico.

20 Se agitó una mezcla de ácido 3-hidroxibenzoico (5 g), dimetilformamida (50 ml), 3,4-dicloronitrobenzoceno (7 g) y carbonato de potasio anhidro a 100°C durante 14 horas. Se eliminó el solvente bajo presión reducida y se volcó el residuo en agua, acidulándolo con ácido clorhídrico 2-molar. El sólido amarillo que se separó se recristalizó a partir de tolueno para obtener el derivado de ácido benzoico

requerido (8,0 g), p.f. 172° a 173°C.

5 (b) Se agregó, gota a gota, ácido clorhídrico concentrado (200 ml) a una mezcla de ácido 3(2-cloro-4-nitrofenoxi)benzoico (20 g) y latón granulado (40 g), manteniéndose la temperatura entre los 10° y 15°C. Una vez terminada la adición se calentó la mezcla a 60°C durante 45 minutos, se agregó etanol (100 ml) y se continuó calentándolo durante otras dos horas. Se dejó enfriar la mezcla, y el sólido que se separó se recogió, secó, y extractó con metanol caliente. 10 La evaporación del extracto de metanol dio el hidrocloruro del ácido 3(4-amino-2-clorofenoxi)benzoico (19,5 g), p.f. 228° a 232°C (descomp.).

15 (c) Se disolvió el producto (10 g) del párrafo (a) en dimetilformamida (150 ml), se enfrió a una temperatura entre 5° y 10°C y se agregó, gota a gota, ácido clorhídrico concentrado (40 ml) manteniendo la temperatura entre 10° y 15°C. Luego se mantuvo la mezcla a 5°C mientras se agregaba, gota a gota, nitrito de sodio (5,2 g) en agua (20 ml) con agitación durante 30 minutos. La solución así preparada se agregó 20 gota a gota a una solución de cloruro cuproso (19 g) en ácido clorhídrico concentrado (150 ml) mantenido a 10°C, dando una suspensión verde espesa. Una vez terminada la adición se dejó reposar la mezcla toda la noche y luego se calentó a 60°C durante 30 minutos. Se separó el sólido blanco por fil 25 tración, se secó y se recristalizó a partir de petróleo

(100°-120°C) para obtener ácido 3(2,4-diclorofenoxi)benzoico (5,1 g), p.f. 143° a 144°C. Este compuesto se usó como material inicial para el compuesto N° 19 del cuadro 1.

Ejemplo 10

5 Este ejemplo ilustra la preparación de ácido 2-bromo-5-(2,4-diclorofenoxi)benzoico, útil como material inicial para el compuesto N° 20 del cuadro 1.

(a) Preparación de hidrocloreuro de ácido 2-amino-5-(2,4-diclorofenoxi)benzoico.

10 Se agregó ácido clorhídrico concentrado (100 ml), gota a gota, a una mezcla de ácido 5-(2,4-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoico (10 g) y latón granulado (20 g) enfriado a una temperatura entre 10° y 15°C. Luego se calentó la mezcla a una temperatura entre los 69° y 70°C durante una hora. Se
15 agregó etanol (100 ml) y se calentó la mezcla durante otras 2 horas a una temperatura entre los 60° y 70°C. Se recogió el precipitado y se recristalizó a partir de etanol para obtener el hidrocloreuro (3,8 g), p.f. 166° a 168°C, con descomposición.

20 (b) Preparación de ácido 2-bromo-5-(2,4-diclorofenoxi)benzoico.

Se enfrió el producto de (a) (3,8 g) disuelto en dimetilformamida a 5°C y se agregó ácido clorhídrico concentrado (50 ml). Se mantuvo la solución a una temperatura

entre los 5° y 10°C mientras se agregaba nitrito de sodio (2,0 g) en agua (10 ml), gota a gota, con agitación. Se agregó la solución así preparada, gota a gota, a ácido bromhídrico hirviendo (48%; 75 ml) que contenía bromuro cuproso (7 g). Una vez terminada la adición se calentó la reacción durante otros 15 minutos y luego se dejó enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente. Se diluyó la mezcla con agua y se extractó con éter. Los extractos etéreos dieron un aceite que se solidificó al dejarse en reposo y se volvió a recristalizar a partir de petróleo (p.e. 100° a 120°C) para obtener el bromo ácido (1,0 g), p.f. 132° a 133°C.

Ejemplo 11

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto N° 21 del cuadro 1.

15 (a) Preparación de 2-nitro-5-(2,4,6-triclorofenoxi)benzoato de etilo.

Se calentó 2,4,6-triclorofenol (12,0 g) y carbonato de potasio anhidro (44 g) en dimetilformamida (60 ml) bajo reflujo durante 90 minutos y luego se dejó enfriar durante toda la noche. Luego se eliminó por destilación la mitad de la dimetilformamida, se enfrió la solución remanente a 20 una temperatura entre los 150° y 160°C y se agregó 5-cloro-2-nitrobenzoato de etilo (13,3 g). Se calentó la mezcla bajo reflujo durante 8 horas. Después se eliminó la dimetilfor-

5 mamida a presión reducida y el residuo se agitó con agua (250 ml) y éter (250 ml). Se evaporó la capa etérea y se lavó con agua, luego se secó y se evaporó. El aceite remanente se destiló y la fracción (9,9 g) con un punto de ebullición de 190°/0,1 Torr. se recogió y se identificó como el éster requerido.

(b) Preparación de ácido 2-nitro-5-(2,4,6-triclorofenoxi)benzoico.

10 Se calentó el producto del párrafo (a) precedente (6,86 g) en etanol (50 ml) y se agitó con una solución de hidróxido de sodio (0,8 g) en agua (10 ml) a una temperatura entre los 60° y 70°C durante 4 horas. Se enfrió la mezcla y se eliminó el etanol a presión reducida. El residuo se diluyó a 100 ml con agua y se llevó el pH a 2 con ácido clorhídrico concentrado. Se recogió el sólido que se separó, y se recristalizó a partir de tolueno para obtener el derivado de ácido benzoico requerido (4,26 g), p.f. 192° a 192,5°C.

15 (c) Preparación del compuesto N° 21.

20 Se calentó el producto del párrafo (b) precedente (1,5 g) a reflujo en cloruro de tionilo (10 ml) durante 9 horas y se eliminó luego el exceso de cloruro de tionilo a presión reducida. Se recogió el residuo en piridina (20 ml) y se agitó con metanosulfonamida (0,7 g) durante 7 horas, después de lo cual se dejó reposar la solución durante dos días. Luego se eliminó la piridina a presión reducida. El

25

aceite remanente se mezcló con ácido clorhídrico 2-molar (50 ml) y se extractó la solución con éter (100 ml). Se lavó la solución etérea con agua (100 ml), luego se secó y se evaporó, obteniéndose un sólido, el que se recristalizó a partir de tolueno, para obtener 2-nitro-5-(2,4,6-tricloro-fenoxi)-N-metanosulfonilbenzamida (1,05 g), p.f. 227,5°C.

Ejemplo 12

Este ejemplo ilustra la preparación de ácido 2-nitro-5-(2,4,6-tribromofenoxi)benzoico, útil como material inicial para la preparación del compuesto N° 22 del cuadro 1.

(a) Preparación de 2-nitro-5-(2,4,6-tribromofenoxi)benzoato de etilo.

Se calentaron 5-cloro-2-nitrobenzoato de etilo (10 g) y 2,4,6-tribromofenol (14,6 g) y se agitaron con carbonato de sodio (6,1 g) en dimetilformamida a 130°C durante 17 horas. Luego se agregó más carbonato de sodio (6,1 g) y se calentó la mezcla bajo reflujo durante otras 38 horas. Se eliminó el solvente a presión reducida y el residuo se agitó con agua y diclorometano. Se secó el diclorometano y se evaporó, y el residuo se recogió en éter, lavando luego la solución etérea con agua. Se secó la solución etérea y se evaporó, dejando un aceite, el que se destiló, recogiendo la fracción (2,14 g) con un punto de ebullición de 202° a 210°C/0,1 Torr.

(b) Preparación de ácido 2-nitro-5-(2,4,6-tribromofenoxy)benzoico.

5 El éster obtenido en el párrafo (a) precedente (4,9 g) se agitó en etanol (50 ml) con hidróxido de sodio (0,4 g) disuelto en agua (5 ml) a una temperatura entre 60° y 70°C durante 4 horas. Se eliminó el solvente a presión reducida y el residuo se recogió en agua y se calentó y agitó a 60°C durante 5 minutos. Se enfrió la solución y se llevó el pH a 2 con ácido clorhídrico, luego se extractó con éter
10 (200 ml). Los extractos etéreos dieron un aceite, el que se disolvió en una solución de carbonato de sodio y la solución se extractó con diclorometano. La solución acuosa se aciduló y se extractó con éter. Los extractos etéreos rindieron un aceite, el que se recristalizó a partir de una mezcla de
15 tolueno y petróleo para obtener el ácido (1,86 g), p.f. 162° a 169,5°C.

Ejemplo 13

20 Este ejemplo ilustra las propiedades herbicidas de los compuestos del cuadro 1. Los compuestos fueron sometidos a ensayos herbicidas, tal como se describe a continuación.

Se formuló cada compuesto para el ensayo mezclando una cantidad apropiada del mismo con 5 ml de una emulsión preparada diluyendo 160 ml de una solución que contenía 21,8

gramos por litro de Span 80 y 78,2 gramos por litro de Tween
20 en metilciclohexanona por 500 ml con agua. Span 80 es la
marca registrada de un agente activo superficialmente que
5 contiene monolaurato de sorbitan. Tween 20 es la marca re-
gistrada de un agente activo superficialmente que contiene
un condensado de 20 proporciones molares de óxido de etileno
con monolaurato de sorbitan. Se agitó la mezcla del com-
puesto y la emulsión con perlas de vidrio y se diluyó a 40
ml con agua. La composición para pulverizar así preparada
10 se roció sobre plántulas en maceta (ensayo de postemergen-
cia) de las especies nombradas en el cuadro 2 a continuación,
a razón del equivalente de 1000 litros por hectárea. Se
evaluó el daño a las plántulas a los 14 días de rociadas
por comparación con plántulas no tratadas, en base a una
15 escala de 0 a 5, donde 0 representa un daño de 0 a 20% y 5
representa la destrucción total. En el cuadro de resulta-
dos, un guión (-) significa que no se efectuó ensayo al-
guno.

También se efectuó un ensayo para detectar la ac-
20 tividad herbicida previa a la emergencia. Se colocaron se-
millas de la especie ensayada sobre la superficie de ban-
dejas de fibra conteniendo tierra y se rociaron con la com-
posición a razón del equivalente de 1000 litros por hectá-
rea. Luego se cubrieron las semillas con más tierra. Tres
25 semanas después de la rociadura se compararon las plántulas
de las bandejas rociadas con las de las bandejas de control
no tratadas, evaluándose el daño de acuerdo con la misma es-
cala de 0 a 5.

En el cuadro 2 a continuación se indican los re-
30 sultados de los ensayos.

CUADRO 2

Com- puesto Nº	Tasa de aplicación kg/ha	Aplicación pre- o post- emergencia	PLANTAS ENSAYADAS																							
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab	Cv	Ot/Av	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn
1	0.25	Pre	5	5	2	0	4	4	3	5	2	5	5	5	5	-	4	-	1	5	1	4	4	5	0	4
		Post	5	5	4	1	4	3	3	5	5	5	5	5	-	5	5	5	0	4	3	5	4	5	0	-
1	1.0	Pre	5	5	3	1	5	4	4	5	5	5	5	5	-	5	-	4	5	3	5	4	5	3	4	
		Post	5	5	4	1	4	4	5	5	-	5	5	5	-	5	5	5	4	5	4	5	5	5	0	-
1	5.0	Pre	5	5	4	0	5	5	5	5	5	5	5	5	-	5	-	4	5	4	5	5	5	4	5	
		Post	5	5	4	2	5	5	4	5	-	5	5	5	-	5	5	5	5	4	5	5	5	3	-	
2	0.2	Pre	5	5	0	0	1	0	0	5	0	5	3	5	5	4	5	-	0	1	0	2	0	3	0	1
		Post	1	4	1	0	1	2	0	5	4	5	3	4	2	4	2	3	0	0	2	0	0	3	0	0
2	1.0	Pre	5	5	0	1	4	4	2	5	0	5	5	5	5	5	5	-	1	4	1	4	5	4	1	3
		Post	5	5	2	1	2	4	2	5	5	5	5	4	4	5	3	5	2	3	1	4	4	5	2	3
3	0.2	Pre	5	5	0	0	0	0	4	0	5	3	3	5	3	2	-	0	0	0	0	0	0	1	0	
		Post	2	4	1	0	0	0	5	4	3	1	4	2	3	1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	1.0	Pre	5	5	1	0	0	0	5	0	5	5	5	5	4	5	-	0	1	0	1	0	2	1	2	
		Post	2	5	1	1	1	1	0	5	5	5	3	4	2	4	1	4	0	0	0	0	0	3	0	1
3	5.0	Pre	5	5	3	0	4	2	0	5	4	5	5	5	5	5	-	1	3	1	4	3	4	2	3	
4	0.25	Pre	5	4	1	0	0	0	5	3	5	3	5	5	-	2	-	0	1	0	1	0	3	0	0	
		Post	4	5	4	1	2	0	5	-	5	3	5	-	5	4	5	0	4	0	3	3	4	0	-	
4	1.0	Pre	5	5	2	1	1	1	0	5	4	5	5	5	-	4	-	0	2	0	1	0	2	0	0	
		Post	5	5	4	1	3	0	5	-	5	3	5	-	5	5	5	1	3	0	4	1	1	0	-	
4	5.0	Pre	5	5	4	1	2	1	2	5	5	5	5	5	-	5	-	0	4	1	2	2	3	0	2	
		Post	5	5	4	2	3	0	2	5	-	5	4	5	-	5	5	5	0	4	1	4	4	4	0	
5	0.2	Pre	1	0	0	0	0	0	2	0	3	0	3	5	0	2	-	0	0	0	0	0	0	0	0	
		Post	0	0	1	1	0	0	0	3	2	2	0	3	1	1	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
5	1.0	Pre	3	4	1	0	0	0	3	0	5	0	3	5	4	5	-	0	0	0	0	0	1	0	0	
		Post	1	2	1	2	0	0	0	5	3	4	1	4	2	3	4	4	0	0	0	0	0	0	0	0
5	5.0	Pre	5	5	2	1	1	0	0	4	4	5	5	5	5	4	5	-	0	1	0	2	0	0	0	
6	0.2	Pre	1	3	0	0	1	1	0	4	0	5	-	4	5	0	0	-	0	2	0	0	1	0	0	
		Post	4	4	1	2	-	1	0	2	5	5	4	4	5	4	4	3	0	-	1	5	3	2	0	0
6	1.0	Pre	5	5	1	0	2	2	3	5	0	5	-	5	5	3	1	-	2	3	3	3	4	1	0	0
		Post	4	5	2	2	-	2	1	5	5	5	5	4	5	4	5	5	1	-	4	5	5	3	2	0

CUADRO 2 (Cont.)

Com- puesto Nº	Tasa de aplicación kg/ha	Aplicación pre- o post- emergencia	PLANTAS ENSAYADAS																							
			Sh	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab	Cv	Ot/Av	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn
6	5.0	Post	5	5	4	2	4	2	2	5	5	5	5	4	5	4	5	5	2	-	4	5	5	4	2	0
7	0.25	Pre	5	5	0	5	2	0	0	5	1	5	5	5	5	2	5	-	0	4	0	2	0	3	0	0
		Post	5	5	3	2	3	1	0	5	4	5	4	5	5	4	1	4	1	4	0	2	1	3	0	0
7	1.0	Pre	5	5	1	5	5	4	0	5	3	5	5	5	5	5	5	-	1	4	1	3	4	4	0	2
		Post	5	5	5	4	2	4	1	5	5	5	4	5	5	4	3	4	0	4	2	4	1	4	1	4
7	5.0	Pre	5	5	1	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	-	4	4	4	4	5	4	4	4
		Post	5	5	4	4	4	4	3	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	3	4
8	0.2	Pre	1	0	-	0	0	0	0	2	0	3	-	0	2	0	0	-	0	1	0	0	0	0	0	0
		Post	5	4	1	1	3	0	0	2	4	5	5	4	5	2	4	3	0	-	1	5	3	3	0	0
8	1.0	Pre	3	1	0	0	0	0	0	4	0	5	-	4	4	0	0	-	0	2	0	1	0	0	0	0
		Post	5	5	2	1	3	1	0	4	4	5	5	4	5	3	5	4	1	-	1	5	3	1	0	0
8	5.0	Pre	5	4	1	2	0	2	0	5	3	5	-	5	5	2	3	-	0	4	1	3	1	3	2	0
		Post	5	5	4	1	4	2	1	4	5	5	5	4	5	4	5	4	1	-	1	5	5	3	2	0
9	0.25	Pre	5	5	0	2	3	1	0	5	1	5	4	5	5	0	5	-	0	3	0	3	1	1	0	0
		Post	3	5	2	3	3	2	0	5	4	5	4	5	5	4	4	4	2	2	0	1	0	1	0	0
9	1.0	Pre	5	5	1	5	5	4	0	5	5	5	5	5	5	1	5	-	0	4	0	4	2	3	1	3
		Post	4	5	3	4	4	4	1	5	5	5	4	5	5	4	5	5	3	5	4	4	3	4	0	1
11	2.0	Post	3	5	2	2	2	2	1	5	5	5	4	5	5	4	5	5	4	3	0	4	2	3	0	0
13	2.0	Post	2	2	1	1	0	0	0	3	3	5	1	2	3	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0
	5.0	Pre	2	0	0	0	0	0	0	4	0	4	2	1	0	4	2	-	0	0	0	0	0	0	0	0
14	1.0	Pre	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
		Post	1	1	0	0	0	0	0	2	0	4	1	3	2	-	0	3	0	1	0	0	0	0	0	0
14	5.0	Pre	0	3	0	0	0	0	0	3	0	-	-	3	4	0	4	-	0	0	0	0	0	0	0	0
		Post	2	2	1	2	1	0	0	3	2	5	1	3	3	-	0	3	0	4	0	5	2	1	0	0
15	0.2	Pre	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1	2	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
		Post	2	2	0	1	0	0	0	2	1	4	1	3	0	-	1	2	0	0	0	2	0	0	0	0
15	1.0	Pre	1	0	0	0	0	0	0	4	0	0	-	0	0	-	1	-	0	1	0	0	0	0	0	0
		Post	1	4	1	3	0	0	0	4	3	5	4	4	4	-	0	3	0	3	0	4	0	0	0	0
15	5.0	Pre	2	5	0	2	1	0	0	5	0	5	-	2	4	-	4	-	0	2	0	2	0	0	0	0
		Post	2	5	1	4	1	1	0	4	5	4	4	5	-	2	4	0	4	0	4	1	3	0	0	0

CUADRO 2 (Cont.)

Com- puesto Nº	Tasa de aplicación kg/ha	Aplicación pre- o post- emergencia	PLANTAS ENSAYADAS																							
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab	Cv	Ot/Av	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn
17	0.5	Pre	4	5	3	0	1	0	0	4	0	4	1	4	5	-	4	-	0	2	0	0	1	1	0	0
		Post	2	5	1	1	2	0	0	5	5	5	2	4	5	4	3	5	0	1	0	0	2	0	0	1
17	1.0	Pre	4	5	3	0	1	0	2	4	2	5	2	4	5	-	4	-	0	2	0	1	2	1	0	0
		Post	2	5	1	2	2	0	0	5	5	5	3	4	5	4	4	5	0	2	0	2	4	0	0	1
17	5.0	Pre	5	5	3	1	2	0	2	4	3	5	3	4	5	-	5	-	1	2	0	2	3	1	0	2
		Post	3	5	4	1	1	0	0	5	5	5	3	4	5	5	5	5	0	2	0	1	4	0	0	4
18	0.5	Pre	2	4	-	0	0	0	0	0	0	3	0	3	3	0	1	-	0	0	0	0	0	0	1	0
		Post	2	2	1	4	0	0	0	4	4	-	2	3	-	4	1	5	0	-	0	0	0	0	0	0
18	1.0	Pre	1	5	0	0	0	0	0	4	0	4	3	4	4	-	2	-	0	0	0	0	0	0	1	0
		Post	2	4	2	4	0	0	0	5	4	-	2	4	-	4	3	4	0	-	0	0	0	0	0	0
18	5.0	Pre	2	5	0	1	0	0	0	5	-	5	5	5	5	-	3	-	0	3	0	0	0	2	3	1
		Post	5	5	3	4	0	0	0	5	5	-	3	4	-	4	4	5	0	-	0	0	1	0	0	1
19	5.0	Pre	1	5	1	0	0	0	0	4	0	2	-	0	2	-	5	-	0	0	0	0	0	0	0	0
		Post	1	5	3	0	0	0	0	5	0	5	-	2	5	2	2	4	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0.25	Pre	0	5	0	0	0	0	0	4	0	0	-	0	0	-	3	-	0	0	0	0	0	0	0	0
		Post	1	5	4	1	0	0	0	4	5	5	-	2	5	3	4	5	0	0	0	1	0	0	0	0
20	1.0	Pre	2	5	0	0	0	0	0	5	0	1	0	0	5	-	4	-	0	0	0	0	0	0	0	1
		Post	2	5	3	2	1	0	0	4	5	5	-	4	5	4	5	5	0	0	0	2	0	0	0	4
20	5.0	Pre	5	5	2	1	0	0	0	5	3	5	-	5	5	-	5	-	0	0	0	0	0	0	0	3
		Post	4	5	4	2	1	0	0	5	5	5	-	4	5	5	5	5	0	1	0	2	2	0	0	4
21	0.20	Pre	0	4	0	0	0	0	0	4	0	1	-	4	5	0	3	-	0	0	0	0	0	0	0	0
		Post	4	5	3	0	1	0	0	4	4	5	4	3	4	2	2	4	0	1	0	5	2	1	0	0
21	1.0	Pre	0	5	0	0	0	0	0	5	0	5	-	5	5	0	5	-	0	0	0	0	0	0	0	0
		Post	3	5	2	2	2	2	0	5	5	5	4	4	5	4	4	4	0	0	2	4	5	3	0	2
21	5.0	Pre	5	5	0	0	1	0	0	5	5	5	-	5	5	1	5	-	0	0	0	1	3	0	0	1
		Post	5	5	4	3	4	4	0	5	5	5	5	4	5	4	5	5	2	3	2	5	5	5	2	1

Nombres de las plantas sometidas a ensayo, de acuerdo con el cuadro 2

Sb	remolacha azucarera
Rp	colza
Ct	algodón
Sy	soja
Mz	maíz
Ww	trigo de invierno
Rc	arroz
Sn	<u>Senecio vulgaris</u>
Ip	<u>Ipomoea purpurea</u>
Am	<u>Amaranthus retroflexus</u>
Pi	<u>Polygonum aviculare</u>
Ca	<u>Chenopodium album</u>
Po	<u>Portulaca oleracea</u>
Xs	<u>Xanthium spinosum</u>
Ab	<u>Abutilon theophrastii</u>
Cv	<u>Convolvulus arvensis</u>
Ot/Av	Avena (cultivada en ensayo de preemergencia) y <u>Avena fatua</u> (avena silvestre) en ensayo de postemergencia
Dg	<u>Digitaria sanguinalis</u>
Pu	<u>Poa annua</u>
St	<u>Setaria viridis</u>
Ec	<u>Echinochloa crus-galli</u>
Sh	<u>Sorghum halepense</u>
Ag	<u>Agropyron repens</u>
Cn	<u>Cyperus rotundus</u>

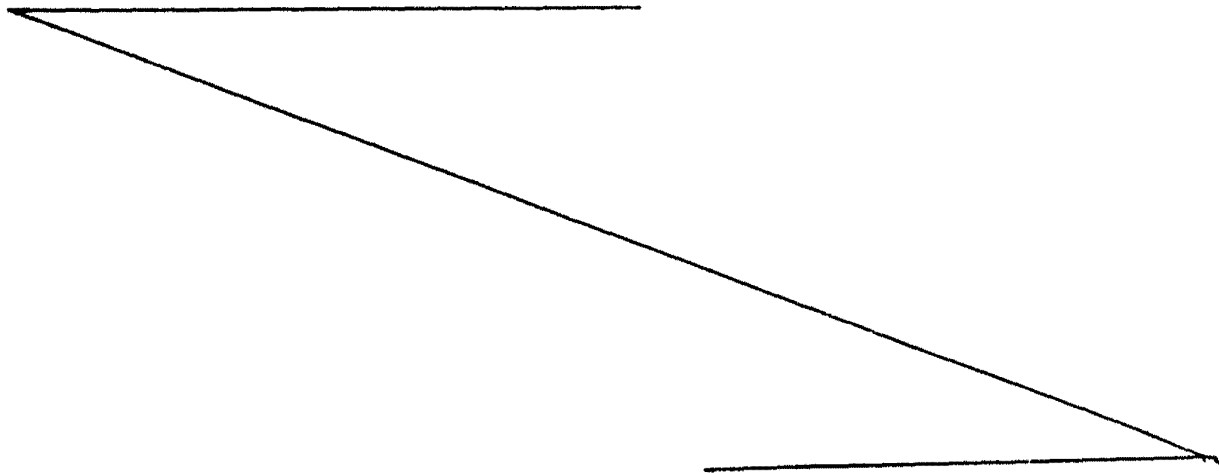
Ejemplo 14

Este ejemplo ilustra aún más las propiedades herbicidas de los compuestos de la invención. Se efectuaron en
sayos tal como se describen en el ejemplo 13, pero usando
5 una serie de plantas de ensayo distintas. El ensayo de post-emergencia fue algo diferente del que se describe en dicho ejemplo, dado que las semillas se sembraron en bandejas con tierra y se cubrieron con unos milímetros de tierra antes de rociar el compuesto de ensayo, mientras que en el ensayo anterior se rociaron las semillas directamente.
10

Se formularon los compuestos en forma similar a la descripta en el ejemplo 13, pero usando una solución de ciclohexanona que contenía Synperonic NPE 1800 (un condensado de óxido de nonil-fenol-propileno - óxido de etileno) y
15 Tween 85 (un condensado de trioleato de sorbitan con óxido de etileno de 20 proporciones molares) en lugar de la solución de agentes activos superficialmente de metilciclohexanona descriptos en dicho ejemplo. Se evaluó el daño a las plantas de ensayo usando una escala de 0 a 9, donde 0 representa un daño del 0 al 10% a la planta y 9 representa un daño del
20 90 al 100%. Las evaluaciones se hicieron 26 días después de rociar los compuestos. Los resultados se indican en el cuadro 3 a continuación.

CUADRO 3

Com- puesto Nº	Tasa de aplicación kg/ha	Aplicación pre- o post- emergencia	PLANTAS ENSAYADAS															
			Ww	Br	Pe	Rp	Sb	Lt	Av	Al	Bt	Ag	Ga	Sm	Ca	Pi	Ma	Sp
7	0.25	Post	0	4	2	9	9	9	1	3	2	3	6	8	8	7	9	9
	0.5	Post	3	2	6	9	9	9	1	3	3	4	8	9	8	8	9	9
	1.0	Post	6	9	7	9	9	9	3	8	5	5	9	9	9	9	9	9
7	0.25	Pre	0	1	1	9	9	9	0	5	3	1	5	9	9	-	9	8
	0.5	Pre	4	3	1	9	9	9	0	5	4	1	7	9	9	-	9	9
	1.0	Pre	7	4	7	9	9	9	6	7	8	4	9	9	9	-	9	9
9	0.25	Post	1	1	4	9	5	9	1	2	2	2	2	5	9	8	9	9
	0.5	Post	2	2	5	9	9	9	0	3	3	2	7	9	9	9	9	9
	1.0	Post	5	6	6	9	9	9	1	6	5	4	9	9	9	9	9	9
9	0.25	Pre	0	1	1	7	9	9	0	1	3	2	2	5	9	-	8	6
	0.5	Pre	0	1	0	9	9	9	1	4	4	3	6	8	9	-	9	8
	1.0	Pre	7	5	0	9	9	9	2	6	7	3	9	9	9	-	9	9
17	0.25	Post	0	1	1	9	0	7	0	0	0	0	-	0	7	1	8	7
	0.5	Post	0	0	0	9	0	9	0	0	0	0	-	0	8	1	7	9
	1.0	Post	0	0	0	9	9	9	0	0	0	0	-	0	9	2	9	9
17	0.25	Pre	0	0	0	9	1	8	0	0	0	-	1	3	3	7	9	2
	0.5	Pre	1	0	1	9	5	9	0	0	0	-	4	6	7	8	9	5
	1.0	Pre	1	0	0	9	9	9	1	0	0	-	6	7	7	9	9	7



Los nombres de las plantas ensayadas en el cuadro
3 son los siguientes:

	Ww	trigo de invierno
	Br	cebada
5	Pe	arvejas
	Rp	colza
	Sb	remolacha azucarera
	Lt	lechuga
	Av	<u>Avena fatua</u>
10	Al	<u>Alopecurus myosuroides</u>
	Bt	<u>Bromus tectorum</u>
	Ag	<u>Agropyron repens</u>
	Ga	<u>Galium aparine</u>
	Sm	<u>Stellaria media</u>
15	Ca	<u>Chenopodium album</u>
	Pi	<u>Polygonum aviculare</u>
	Ma	<u>Matricaria inodora</u>
	Sp	<u>Sinapis alba</u>

Ejemplo 15

Este ejemplo ilustrará una composición conforme a la invención, que contiene un polvo dispersible.

5 Se trituraron juntos los siguientes ingredientes para formar un polvo finamente dividido.

	<u>Componente</u>	<u>Porcentaje por peso</u>
	Compuesto N° 1	50
	Vanisperse CB	5
	Aerosol OTB	2
10	Caolín GT-Y	para completar 100%

El Vanisperse CB contiene lignosulfonato de sodio.

El Aerosol OT-B contiene dioctilsulfosuccinato de sodio.

Ejemplo 16

15 Este ejemplo ilustra una composición de la presente invención en forma de polvo soluble. Se trituraron juntos los siguientes ingredientes en las proporciones especificadas:

	<u>Componente</u>	<u>Porcentaje por peso</u>
	Compuesto N° 1	50
20	Carbonato de sodio	para completar 100%

El polvo soluble puede formularse como gránulos solubles agregando agua al polvo y mezclándolo para convertirlo en pasta, luego moldeando la pasta por extrusión a través de matrices de tamaño adecuado para producir gránulos que se endurecen al reposar durante algún tiempo.

Esta formulación también puede contener, opcionalmente, un agente activo superficialmente, tal como el producto de condensación de p-nonilfenol con 7 a 8 proporciones molares de óxido de etileno.

Ejemplo 17

Este ejemplo ilustra una composición de acuerdo con la invención, que comprende una dispersión acuosa. Se tritularon los siguientes ingredientes juntos, para obtener una dispersión acuosa:

<u>Componente</u>	<u>Porcentaje por peso</u>
Compuesto N° 1	50
Synperonic NP 13	1,25
Polyfon H	5
Agua	para completar 100%

Synperonic NP 13 consta de un condensado de p-nonilfenol con 13 proporciones molares de óxido de etileno.

Polyfon H contiene lignosulfonato de sodio.

Ejemplo 18

Este ejemplo ilustra una composición de acuerdo con la invención que comprende una solución acuosa. Se mezclaron los siguientes ingredientes para obtener una solución acuosa:

5

<u>Componente</u>	<u>Cantidad (gramos por litro)</u>
Compuesto N° 1	200
Solución de carbonato de sodio (5%)	484
Agua	para completar 1 litro

10

Si se desea, puede incluirse un agente activo superficialmente en esta composición.

Ejemplo 19

Este ejemplo ilustra una composición de acuerdo con la invención que comprende una solución no acuosa. Se mezclaron juntos los siguientes ingredientes:

15

<u>Componente</u>	<u>Cantidad (gramos por litro)</u>
Compuesto N° 1	350
Trietanolamina	40
Synperonic A20	17
Ciclohexanona	hasta completar 1 litro

20

El Synperonic A20 comprende una mezcla de alcoholes C_{13} a C_{15} en cadena recta y ramificada con 20 proporciones molares de óxido de etileno.

Ejemplo 20

5 Este ejemplo ilustra una composición de acuerdo con la invención que comprende un concentrado emulsionable. Se mezclaron juntos los siguientes ingredientes en las proporciones especificadas:

	<u>Componente</u>	<u>Cantidad (gramos por litro)</u>
10	Compuesto N° 7	250
	Armeen 12D	105
	Synperonic NPE 1800	50
	Aromasol	para completar 1 litro

15 Armeen 12D comprende una amina primaria C_{12} .
Synperonic NPE 1800 comprende un copolímero de bloque nonilfenol-óxido de propileno-óxido de etileno.

Ejemplo 21

20 Este ejemplo ilustra una composición de acuerdo con la invención que comprende una dispersión no acuosa. Se trituraron en húmedo los siguientes ingredientes en las

proporciones indicadas.

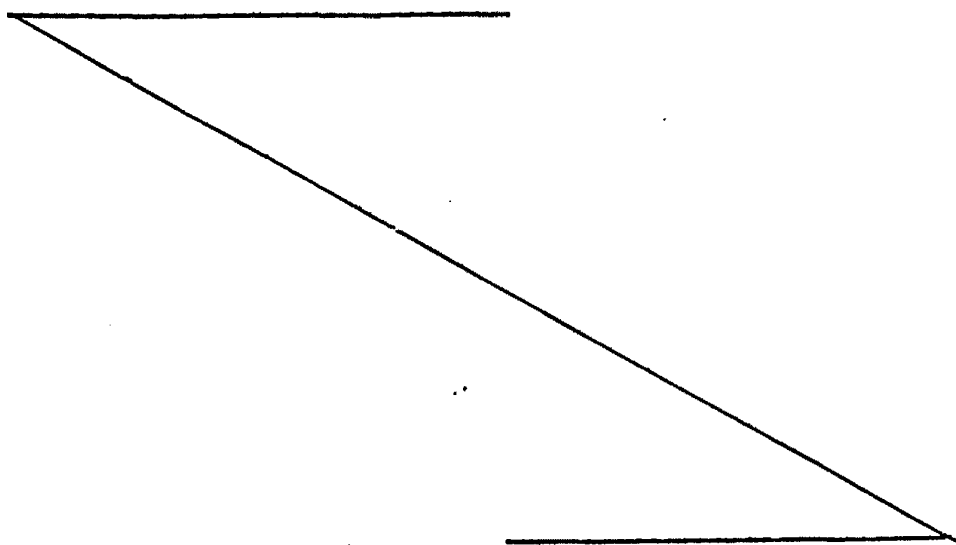
	<u>Componente</u>	<u>Cantidad (gramos por litro)</u>
	Compuesto N° 7	250
	Triton B1956	50
5	Isopar L	para completar 1 litro

El Triton B1956 comprende una solución al 70% de una resina de glicerol alquiloftálica modificada en 1,2-diclorooctano. Isopar L comprende una mezcla de hidrocarburos alifáticos saturados ramificados. Esta composición puede usarse para pulverizaciones de volumen ultrabajo.

10

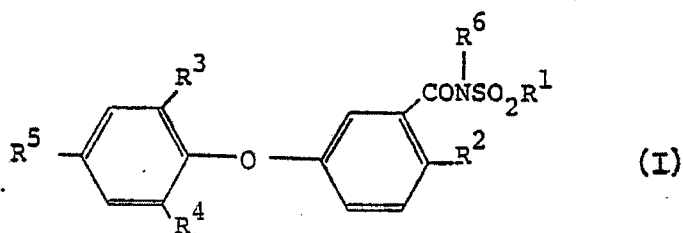
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

15

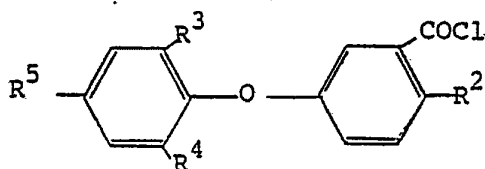


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de difenil-éteres, de fórmula:



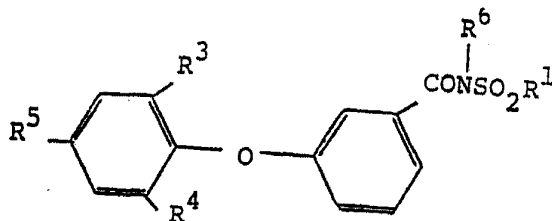
5 y sus sales y tautómeros, en donde R¹ es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o más átomos de fluor, o por un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halógeno; R² es un átomo de hidrógeno, fluor, cloro, bromo o yodo o un grupo nitro; R³
10 es un átomo de hidrógeno, fluor, cloro, bromo, o yodo, un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo trifluormetilo, o un grupo ciano; R⁴ es un átomo de hidrógeno, fluor, cloro, bromo, o yodo ó un grupo trifluormetilo; R⁵ es un átomo de fluor, cloro, bromo o yodo ó un grupo trifluormetilo; y R⁶
15 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de fórmula



20 con una sulfonamida de fórmula R¹SO₂NH₂ en presencia de un aceptor de ácido y recuperar el compuesto de fórmula (I).

2.- Procedimiento para preparar un compuesto de fórmula (I) en la que R² es un grupo nitro o un átomo de

halógeno; caracterizado porque comprende reaccionar un compuesto de fórmula:



5 con un agente de nitración o un agente de halogenación y recuperar el compuesto de fórmula (I) en donde R² es un grupo nitro o un átomo de halógeno.

3.- Procedimiento para la preparación de difenil-éteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 52 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 FEB 1958

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GONZÁLEZ GARCÍA
F. p. Firmado: J. Suarez