



ESPAÑA

Conforme al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11 21	NUMERO 480.391/4	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 9 mayo 1.979	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
54458/1978	10.5.1978	Japón
112630/1978	13.9.1978	Japón
157180/1978	19.12.1978	Japón

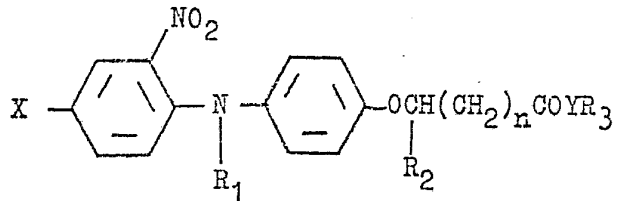
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C87/54, 87/60/A01N9/20	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE DIFENILAMINA.

71 SOLICITANTE (S)
NIPPON SODA COMPANY, LIMITED.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
No. 2-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, TOKYO, JAPON.
72 INVENTOR (ES)
Kuniyasu MAEDA; Minouru KAERIYAMA; Nobuo MATSUI; Hisao ISHIKAWA; Shozo YAMADA y Susumu OKUNUKI, quienes cedieron sus derechos para España a la Cía solicitante.
73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.
74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

RESUMEN DE LA INVENCION

Compuestos de fórmula general:



donde

X es trifluorometilo o halógeno;

R₁ es hidrógeno, alquilo inferior, alqueno inferior o bencilo;

R₂ es alquilo inferior;

R₃ es hidrógeno, alquilo o un metal alcalino;

Y es oxígeno o azufre y

n es 0, 1 o 2;

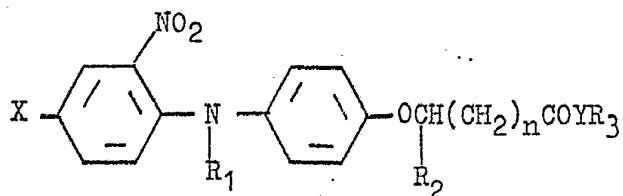
son útiles como herbicidas.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a derivados de difenilamina, a un procedimiento para su preparación y a su aplicación como herbicidas selectivos.

En especial, esta invención se refiere a composiciones herbicidamente efectivas y a métodos de destrucción de las plantas indeseables.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un compuesto de fórmula (I):



(I)

donde

X es trifluorometilo o halógeno;

1

R₁ es hidrógeno, alquilo inferior como los de 1 a 3 átomos de carbono, alquenilo inferior como alilo, o bencilo;

5

R₂ es alquilo inferior como los de 1 a 3 átomos de carbono;

R₃ es hidrógeno, alquilo como los de 1 a 12 átomos de carbono o un metal alcalino;

Y es oxígeno o azufre y

n es 0, 1 o 2.

10

Como compuesto análogo que ejerce actividad herbicida, es muy conocido el 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) pero casi no ejerce actividad herbicida sobre las malas hierbas herbáceas. Además, se ha descrito en la solicitud de patente japonesa publicada y no examinada n° 136.138/1977 que los derivados del ácido m-anilino-fenoxipropiónico son útiles como medicinas y también se ha sugerido que los m-anilino-derivados ejercen actividad herbicida sobre las malas hierbas herbáceas.

15

20

Los inventores han hallado que los p-anilino-derivados de esta invención presentan una notable actividad herbicida dentro de los derivados de ácido anilino-fenoxicarboxílico.

25

Los compuestos de esta invención representados por la fórmula (I) pueden ser especialmente eficaces para el control de las malas hierbas tales como cerreig (Echinochloa crus-galli), aliso (Alopecurus myosuroides), garrancheulo (Digitaria sanguinalis), avena loca (Avena fatua), y cañota (Sorghum halepense), y apenas dañan a las plantas de arroz y a los cultivos de hoja ancha como judía, guisante, rábano, remolacha y pepino, que fácilmente experimentan efectos fitotóxicos.

30

1

Además de su actividad herbicida, los compuestos de esta invención presentan actividad fungicida. Asimismo, los compuestos de esta invención ejercen un efecto analgésico, antihipertensor, antiinflamatorio y antibiótico y, por lo tanto, también son útiles como medicinas.

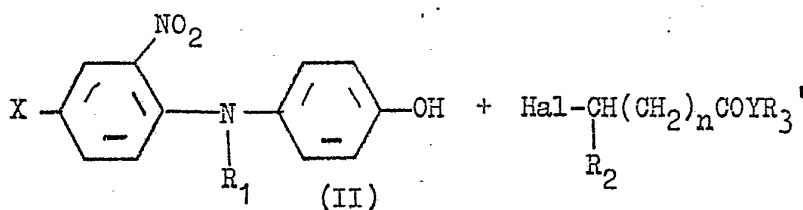
5

Preferiblemente, en la fórmula (I), X es trifluorometilo, cloro, bromo o yodo; R₁ es hidrógeno o alquilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono; R₂ es alquilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono; R₃ es alquilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono y n es 0. Todavía mejor, X es trifluorometilo, R₁ es hidrógeno, R₂ es metilo e Y es oxígeno.

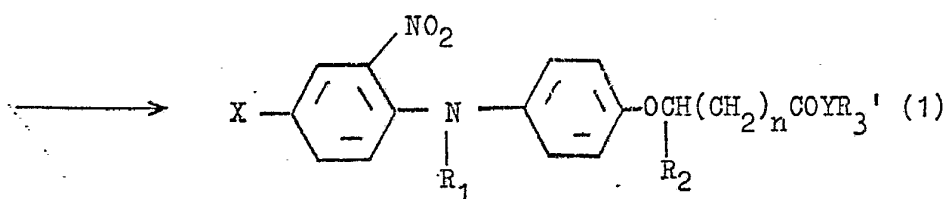
10

Los compuestos de esta invención donde R₃ es alquilo pueden ser preparados de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

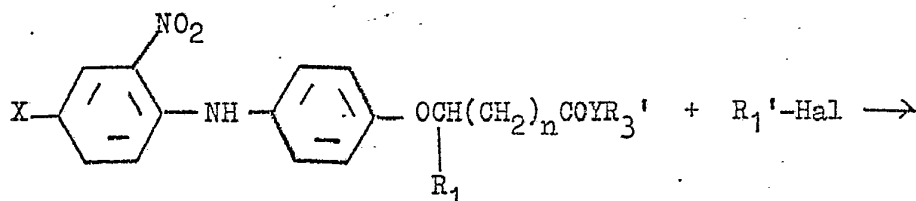
15



20



25



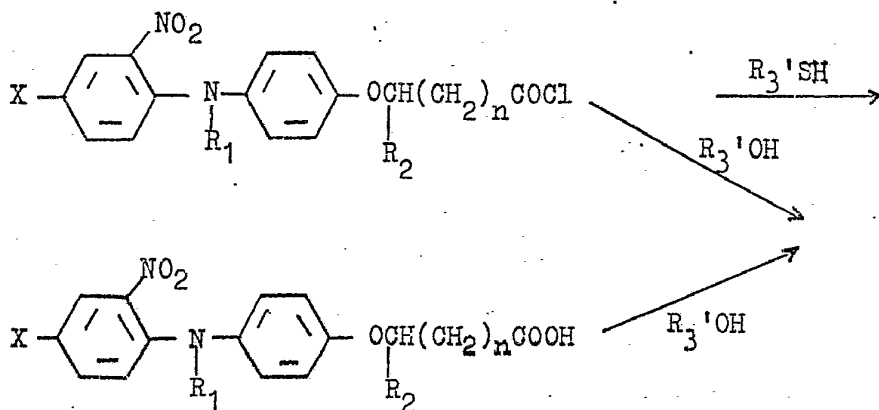
30

1 la mezcla de reacción durante 3 a 6 horas. Como disolvente
inerte, pueden utilizarse los disolventes habituales como
acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, diclorometano, ace-
tato de etilo, alcohol isopropílico, etilenglicol, dimetil-
5 formamida, dimetilsulfóxido, benceno, tolueno, xileno, clo-
robenceno y diclorobenceno.

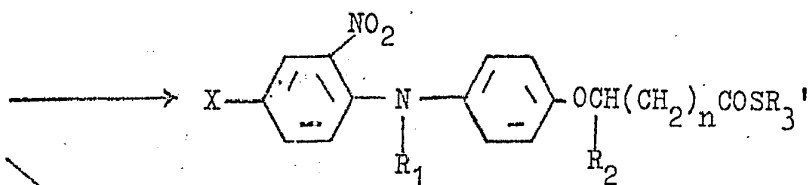
Como agente condensante alcalino, puede utilizarse car-
bonato potásico, carbonato sódico o un alcóxido sódico, tal
como el metóxido sódico.

10 Una vez terminada la reacción, la solución reaccionan-
te se vierte sobre agua fría y el producto de reacción se
extrae con un disolvente orgánico. La capa de disolvente
orgánico se lava con agua y después se seca. Por separación
del disolvente por destilación se obtienen los ésteres de
15 esta invención. Los ácidos carboxílicos de la invención,
es decir, los compuestos de Fórmula (I) donde R_3 es hidró-
geno, pueden obtenerse por la hidrólisis alcalina habitual
del éster. Las sales de metales alcalinos de esta invención
pueden obtenerse por reacción del ácido carboxílico con un
20 hidróxido metálico alcalino como hidróxido sódico o hidró-
xido potásico, en un disolvente orgánico.

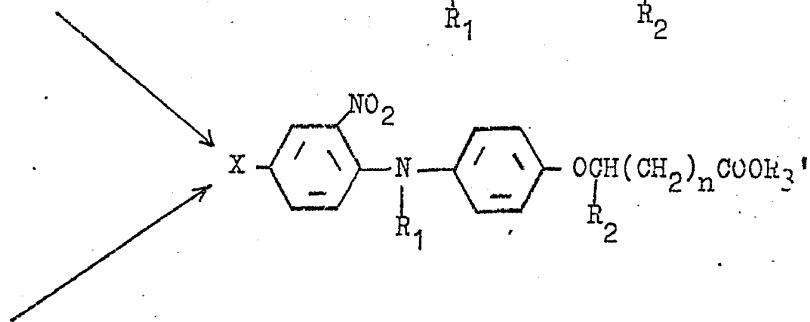
Los compuestos de esta invención también pueden ser
producidos de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



1



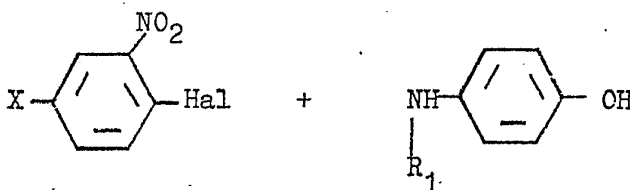
5



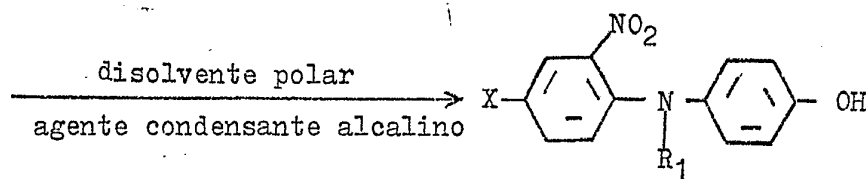
10

El material de partida de Fórmula (II) puede ser preparado de acuerdo con la siguiente ecuación:

15



20



(II)

Los siguientes ejemplos ilustran la producción de los compuestos de esta invención:

25

EJEMPLO 1

4-(2-Nitro-4-trifluormetilnilino)fenol

30

Se disuelven 6,0 g de p-aminofenol en 60 ml de alcohol isopropílico. Se agregan a la solución 6,0 g de 4-cloro-3-nitro-benzotrifluoruro y la solución resultante se calienta a reflujo durante 12 horas. Una vez terminada la

1 reacción, se separa el disolvente por destilación y el re-
sido se disuelve en benceno. Se filtra la solución resul-
tante y el disolvente se separa del filtrado por destilación.
Así se obtienen 7,5 g del producto deseado, p.f. 133-134°C.
5 2-[4-(2-Nitro-4-trifluormetilnilino) fenoxi] propionato de
etilo (Compuesto n° 1)

Se disuelven 7,5 g de 4-(2-nitro-4-trifluormetilani-
lino)fenol en 80 ml de metiletilcetona. Se agregan a la so-
lución 3,5 g de carbonato potásico anhidro y después 4,5 g
10 de 2-bromopropionato de etilo. La solución se calienta a re-
flujo durante 5 horas. La solución reaccionante resultante
se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo. La solu-
ción de acetato de etilo se lava con agua y se seca con sul-
fato magnésico anhidro. Se obtienen 8,2 g del compuesto de-
15 seado, p.f. 61-63°C, separando el disolvente por destila-
ción.

EJEMPLO 2

Acido 2-[4-(2-Nitro-4-trifluormetilnilino) fenoxi] propiónico

(Compuesto n° 2)

20 Se calienta a 50°C durante una hora, con agitación,
una mezcla de 2,0 g de 2-[4-(2-nitro-4-trifluormetilnilino)
fenoxi] propionato de etilo y 30 ml de una solución acuosa
al 10 % de hidróxido sódico. Después de enfriar, la solución
reaccionante se acidula con ácido clorhídrico concentrado.
25 Los cristales precipitados se filtran, se lavan con agua y
se secan para obtener 1,7 g del compuesto deseado, p.f.
158-161°C.

30

EJEMPLO 3

2-[4-(4-Cloro-2-nitroanilino)fenoxi] propionato de etilo

(Compuesto n° 9)

Se disuelven 11 g de 4-(4-cloro-2-nitroanilino)fenol en 50 ml de metiletilcetona. Se agregan a la solución 5,8 g de carbonato potásico anhidro y después 8,3 g de 2-bromopropionato de etilo. La solución se calienta a reflujo durante 5 horas. La solución resultante se trata como en el Ejemplo 1 (producción del Compuesto n° 1) para obtener 13,5 g del compuesto deseado, p.f. 46-48°C.

EJEMPLO 4

2-[4-(4-Cloro-2-nitroanilino)fenoxi] propionato de isopropilo (Compuesto n° 11)

Una mezcla de 3 g de ácido 2-[4-(4-cloro-2-nitroanilino)fenoxi]propiónico, 1 g de alcohol isopropílico y una o dos gotas de ácido sulfúrico concentrado se calienta a reflujo durante 4 horas, separando el agua producida. Después de enfriar, la solución reaccionante se lava con solución acuosa de carbonato sódico y agua y después se seca con sulfato magnésico anhidro. Se separa el benceno por destilación para obtener 3,1 g del producto deseado, p.f. 63-65°C.

EJEMPLO 5

2-[4-(2-Nitro-4-trifluormetilnilino)fenoxi] tiolpropionato de etilo (Compuesto n° 15)

Se calienta a reflujo durante una hora una solución de 3,7 g de ácido 2-[4-(2-nitro-4-trifluormetilnilino)fenoxi]propiónico y 2,4 g de cloruro de tionilo en 40 ml de cloruro de metileno. Una vez terminada la reacción, el cloruro de tionilo que no ha reaccionado se separa por destilación a presión reducida junto con el disolvente. El residuo

1 se disuelve en cloruro de metileno. Se agregan a la solución
0,7 g de etilmercaptano y 1,2 g de trietilamina y la mezcla
se agita durante 12 horas a la temperatura ambiente. La so-
lución resultante se vierte en agua. La capa aislada de clo-
5 ruro de metileno se seca con sulfato magnésico y separando
el disolvente por destilación a presión reducida se obtie-
nen 3,2 g del compuesto deseado, p.f. 55-56°C.

EJEMPLO 6

2-[4-(2-Nitro-4-trifluormetilanilino) fenoxi] butirato de etilo

10

(Compuesto n° 18)

15

Se calienta a reflujo durante 5 horas una mezcla de
6 g de 4-(2-nitro-4-trifluormetilanilino) fenol, 60 ml de me-
tiletacetona, 2,8 g de carbonato potásico anhidro y 3,9 g
de 2-bromobutirato de etilo. La mezcla de reacción resultan-
te se trata como en el Ejemplo 1 para obtener 7,8 g del
compuesto deseado, p.f. 60-62°C.

EJEMPLO 7

4-[4-(2-Nitro-4-trifluormetilanilino) fenoxi] valerato de eti-

20

lo (Compuesto n° 19)

25

Se calienta a 120-130°C durante 5 horas, con agita-
ción, una mezcla de 6 g de 4-(2-nitro-4-trifluormetilanili-
no)fenol, 60 ml de dimetilformamida, 2,8 g de carbonato po-
tásico anhidro y 3,3 g de ácido 4-clorovalérico. La mezcla
de reacción resultante se trata como en el Ejemplo 1 para
obtener 7,7 g del compuesto deseado, p.f. 60-62°C.

EJEMPLO 8

2-[4-(N-Metil-2-nitro-4-trifluormetilanilino) fenoxi] propio-
nato de etilo (Compuesto n° 21)

30

Se calienta a reflujo durante 5 horas una mezcla de
3,1 g de 4-(N-metil-2-nitro-4-trifluormetilanilino) fenol,

1 30 ml de metiletilcetona, 1,4 g de carbonato potásico anhidro y 1,8 g de 2-bromopropionato de etilo. La mezcla de reacción resultante se trata como en el Ejemplo 1 para obtener 3,8 g del compuesto deseado, p.f. 88-89°C.

5

EJEMPLO 9

2-[4-(N-Alil-2-nitro-4-trifluormetilnilino)fenoxi]propionato de etilo (Compuesto n° 23)

10

Se agregan gradualmente 0,26 g de hidruro sódico (suspensión al 50 % en aceite) a una solución de 2 g de 2-[4-(2-nitro-4-trifluormetilnilino)fenoxi]propionato de etilo en 50 ml de dimetilformamida a 0°C o menos, con agitación. Cuando cesa el desprendimiento de hidrógeno gaseoso, la mezcla se mantiene a 0°C o menos durante una hora y después se deja durante la noche a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo para obtener un producto crudo. Este último se purifica por cromatografía en gel de sílice, obteniéndose 1,2 g del compuesto deseado en forma de sustancia roja oleosa, $n_D^{31,5}$ - 1,5550.

15

20

La Tabla I contiene una lista de Ejemplos de compuestos de esta invención.

25

30

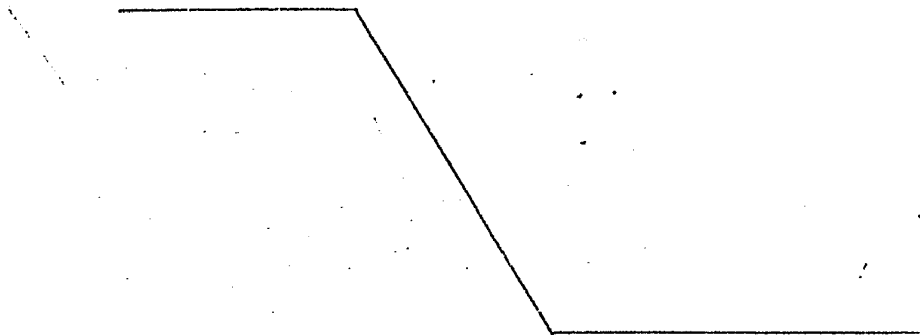
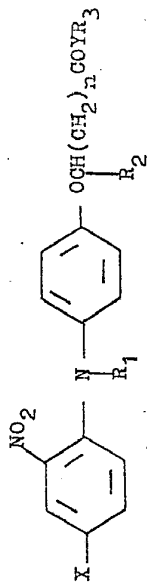


TABLA I



Compuesto n°	X	R ₁	R ₂	R ₃	Y	n	Constante física (p.f. °C)
1	CF ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	O	0	(61-63)
2	"	"	"	H	"	"	(158-161)
3	"	"	"	CH ₃	"	"	(111-113)
4	"	"	"	Na	"	"	(215-219)
5	"	"	"	iC ₃ H ₇	"	"	(72-74)
6	"	"	"	nC ₃ H ₇	"	"	(57-60)
7	Cl	"	"	H	"	"	(175-177)
8	"	"	"	CF ₃	"	"	(59-61)
9	"	"	"	C ₂ H ₅	"	"	(46-48)
10	"	"	"	nC ₃ H ₇	"	"	(60-63)
11	"	"	"	iC ₃ H ₇	"	"	(63-65)
12	"	"	"	C ₂ H ₅	S	"	^{32,5} n _D 1,6585
13	"	"	"	Na	O	"	(180-190)
14	Br	"	"	C ₂ H ₅	"	"	(68-70)
15	CF ₃	"	"	"	S	"	(55-56)
16	Br	"	"	iC ₃ H ₇	O	"	(59-61)
17	"	"	"	CH(C ₂ H ₅) CH ₃	"	"	²⁷ n _D 1,6252
18	CF ₃	"	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	"	"	(60-62)
19	"	"	CH ₃	"	"	2	(60-62)
20	"	"	iC ₃ H ₇	"	"	O	³⁰ n _D 1,5725
21	"	CH ₃	CH ₃	"	"	"	(88-89)
22	"	C ₂ H ₅	"	"	"	"	(81-85)

1

5

10

15

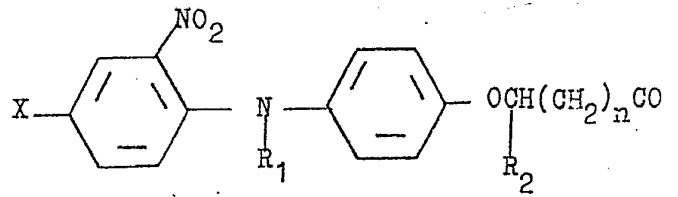
20

25

30

1

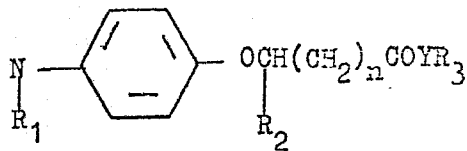
TABLA I



5



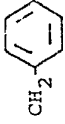
Compuesto n°	X	R ₁	R ₂	R ₃	Y
1	CF ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	
2	"	"	"	H	
10 3	"	"	"	CH ₃	
4	"	"	"	Na	
5	"	"	"	iC ₃ H ₇	
6	"	"	"	nC ₃ H ₇	
7	Cl	"	"	H	
15 8	"	"	"	CH ₃	
9	"	"	"	C ₂ H ₅	
10 10	"	"	"	nC ₃ H ₇	
11	"	"	"	iC ₃ H ₇	
12	"	"	"	C ₂ H ₅	
20 13	"	"	"	Na	
14	Br	"	"	C ₂ H ₅	
15	CF ₃	"	"	"	
16	Br	"	"	iC ₃ H ₇	
25 17	"	"	"	CH $\begin{matrix} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$	
18	CF ₃	"	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
19	"	"	CH ₃	"	
20	"	"	iC ₃ H ₇	"	
21	"	CH ₃	CH ₃	"	
30 22	"	C ₂ H ₅	"	"	

TABLA I



R_3	Y	n	Constante física (p.f. °C)
C_2H_5	O	O	(61-63)
H	"	"	(158-161)
CH_3	"	"	(111-113)
Na	"	"	(215-219)
iC_3H_7	"	"	(72-74)
nC_3H_7	"	"	(57-60)
H	"	"	(175-177)
CH_3	"	"	(59-61)
C_2H_5	"	"	(46-48)
nC_3H_7	"	"	(60-63)
iC_3H_7	"	"	(63-65)
C_2H_5	S	"	$n_D^{32,5}$ 1,6585
Na	O	"	(180-190)
C_2H_5	"	"	(68-70)
"	S	"	(55-56)
iC_3H_7	O	"	(59-61)
$CH \begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash CH_3 \end{matrix}$	"	"	n_D^{27} 1,6252
H_5	C_2H_5	"	(60-62)
I_3	"	2	(60-62)
H_3	"	O	n_D^{30} 1,5725
I_3	"	"	(88-89)
"	"	"	(81-85)

TABLA I (continuación)

Compues to ndm.	X	R ₁	R ₂	R ₃	Y	n	Constante física (p.f. °C)
23	CF ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	0	0	^{31,5} n _D 1,5550
24	"		"	"	"	"	²³ n _D 1,5770
25	"	nC ₃ H ₇	"	"	"	"	(69-71)
26	"	C ₂ H ₅	"	CH ₃	"	"	(62-64)
27	"	"	"	iC ₃ H ₇	"	"	(88-89)
28	"	"	"		"	"	²⁴ n _D 1,5481
29	I	H	"	C ₂ H ₅	"	"	(70-71)
30	"	"	"	iC ₃ H ₇	"	"	(56-58)
31	Cl	C ₂ H ₅	"	C ₂ H ₅	"	"	(62-65)
32	Cl	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	"	"	(44-46)
33	CF ₃	C ₂ H ₅	"	H	"	"	(126-128)
34	"	H	"	C ₁₂ H ₂₅	"	"	^{24,5} n _D 1,5440
35	"	"	"	nC ₄ H ₉	"	"	(75-76)
36	"	"	"	nC ₆ H ₁₃	"	"	²⁵ n _D 1,5640
37	"	"	"	nC ₈ H ₁₇	"	"	²⁵ n _D 1,5562
38	"	"	"	nC ₅ H ₁₁	"	"	(47-48)
39	"	"	"	iC ₄ H ₉	"	"	(83-85)
40	Cl	"	"	"	"	"	(30-31)
41	CF ₃	CH ₂ CH=CH ₂	"	"	"	"	²¹ n _D 1,5457
42	I	H	"	H	"	"	(159-160)
43	CF ₃	CH ₂ CH=CH ₂	"	"	"	"	²⁰ n _D 1,5515
44	Cl		"	C ₂ H ₅	"	"	

1

5

10

15

20

25

30


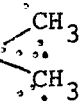



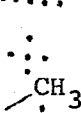
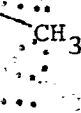


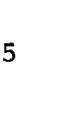
Compues to núm.	X	R ₁	R ₂	R ₃
23	CF ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅
5 24	"	CH ₂ 	"	"
25	"	nC ₃ H ₇	"	"
26	"	C ₂ H ₅	"	CH ₃
10 27	"	"	"	iC ₃ H ₇
28	"	"	"	CH ₂ CH 
29	I	H	"	C ₂ H ₅
30	"	"	"	iC ₃ H ₇
15 31	Cl	C ₂ H ₅	"	C ₂ H ₅
32	Cl	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅
33	CF ₃	C ₂ H ₅	"	H
34	"	H	"	C ₁₂ H ₂₅
35	"	"	"	nC ₄ H ₉
20 36	"	"	"	nC ₆ H ₁₃
37	"	"	"	nC ₈ H ₁₇
38	"	"	"	nC ₅ H ₁₁
39	"	"	"	iC ₄ H ₉
40	Cl	"	"	"
25 41	CF ₃	CH ₂ CH=CH ₂	"	"
42	I	H	"	H
43	CF ₃	CH ₂ CH=CH ₂	"	"
30 44	Cl	CH ₂ 	"	C ₂ H ₅

TABLA I (continuación)

R_3	Y	n	Constante física (p.f. °C)
C_2H_5	0	0	$n_D^{31,5}$ 1,5550
" 	"	"	n_D^{23} 1,5770
" 	"	"	(69-71)
CH_3 	"	"	(62-64)
iC_3H_7 	"	"	(88-89)
CH_2CH  CH_3 CH_3	"	"	n_D^{24} 1,5481
C_2H_5 	"	"	(70-71)
iC_3H_7 	"	"	(56-58)
C_2H_5	"	"	(62-65)
C_2H_5	"	"	(44-46)
H	"	"	(126-128)
$C_{12}H_{25}$	"	"	$n_D^{24,5}$ 1,5440
nC_4H_9	"	"	(75-76)
nC_6H_{13}	"	"	n_D^{25} 1,5640
nC_8H_{17}	"	"	n_D^{25} 1,5562
nC_5H_{11}	"	"	(47-48)
iC_4H_9	"	"	(83-85)
"	"	"	(30-31)
"	"	"	n_D^{21} 1,5457
H	"	"	(159-160)
"	"	"	n_D^{20} 1,5515
C_2H_5	"	"	

1 Como se ha indicado anteriormente, los compuestos de
esta invención presentan una notable actividad herbicida.
Estos compuestos pueden ser aplicados directamente al terre-
no como tratamiento de pre-emergencia o como tratamiento de
5 post-emergencia al follaje de las plantas. El tratamiento
preferido es después de la emergencia del follaje de las
plantas y los compuestos pueden ser aplicados al terreno o
al follaje en proporciones de 10 g o más por cada 10 áreas.

10 Las composiciones herbicidas conteniendo un compues-
to de esta invención como ingrediente activo pueden ser for-
muladas mezclando vehículos adecuados en una forma general-
mente utilizada en los productos químicos agrícolas, tales
como polvo mojable, concentrado emulsionable, gránulos, pol-
vos solubles en agua y aerosoles. Como vehículos sólidos,
15 pueden utilizarse la bentonita, tierra de diatomeas, apati-
to, yeso, talco, pirofilita, vermiculita y arcilla. Como vehí-
culos líquidos, pueden utilizarse agua, querosina, aceite
mineral, éter de petróleo, nafta disolvente, benceno, xile-
no, ciclohexano, ciclohexanona, dimetilformamida, alcohol
20 y acetona. También puede agregarse un agente tensoactivo pa-
ra obtener una formulación homogénea y estable.

25 Los compuestos de esta invención también pueden ser
aplicados en mezcla con otros productos químicos, que se uti-
lizan en agricultura y horticultura y que son compatibles
con estos compuestos. Estos productos químicos pueden ser,
aunque sin limitarse a los mismos, las clases de productos
comúnmente conocidas como nutrientes de las plantas, ferti-
lizantes, insecticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas
y nematocidas.

30 Para mezclar con los compuestos de esta invención,

1 se recomienda el uso de los derivados de triazina tales como
simazine, propazine y prometryn, derivados de carbamato como
phenmedipham, derivados de urea como metabenzthiazuron y
5 linaron, compuestos heterocíclicos como pyrazon y lenacil y
derivados de ácidos fenoxialcanocarboxílicos como 2,4-D.

La concentración del ingrediente activo en una compo-
sición herbicida de esta invención puede variar con el tipo
de formulación y está comprendida, por ejemplo, entre 5 y 80%
en peso, preferiblemente entre 10 y 60 % en peso, en los pol-
10 vos mojables; entre 5 y 70 % en peso, preferiblemente entre
20 y 60 % en peso, en los concentrados emulsionables y entre
0,5 y 30 % en peso, preferiblemente entre 1 y 10 % en peso,
en las formulaciones granuladas.

15 El polvo mojable o el concentrado emulsionable así pro-
ducido puede ser diluído con agua hasta una concentración
determinada y utilizado como suspensión líquida o emulsión
líquida para el tratamiento del terreno o del follaje de las
plantas. Además, las formulaciones granuladas pueden utili-
zarse directamente para el tratamiento del terreno.

20 A continuación incluimos algunos ejemplos no limita-
tivos de las composiciones herbicidas de esta invención:

EJEMPLO 10

<u>Polvo mojable</u>	<u>Partes en peso</u>
25 Compuesto n°1	30
Carbón blanco	6
Tierra de diatomeas	56
Alquilsulfato sódico	8

30 Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se re-
ducen a partículas finas para formar un polvo mojable que
contiene un 30 % de ingrediente activo. En uso, se diluye a

1 la concentración deseada con agua y se pulveriza como suspensión.

EJEMPLO 11

	<u>Concentrado emulsionable</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Compuesto n° 8	25
	Xileno	20
	Dimetilformamida	47
	Polioxietilenfeniléter	8

10 Estos ingredientes se mezclan para formar un concentrado emulsionable que contiene 25 % de ingrediente activo. En uso, se diluye a la concentración deseada con agua y se pulveriza como emulsión.

EJEMPLO 12

	<u>Formulación granulada</u>	<u>Partes en peso</u>
15	Compuesto n° 15	3
	Talco	85
	Bentonita	8
	Polioxietilentalquilarilsulfato	4

20 Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se reducen a partículas finas. Las partículas finas se configuran en gránulos, de un diámetro de 0,5 a 1,0 mm, para formar un granulado que contiene 3 % del ingrediente activo. Se aplica directamente.

25 Los efectos herbicidas de los compuestos de esta invención son ilustrados mediante los siguientes ensayos:

Ensayo 1. Pre-emergencia

30 Unas semillas de garrachuelo, avena loca, cenizo, bleado, crisantemo coronario y soja se siembran en macetas con una superficie de 250 cm² e inmediatamente se pulveriza sobre la superficie de la tierra una suspensión acuosa

1 preparada por dilución de un concentrado emulsionable con
 agua hasta una concentración determinada, en una proporción
 de 200 g de ingrediente activo por cada 10 áreas. Las mace-
 5 tas se mantienen en un invernadero. Tres semanas después de
 la pulverización, se observa el grado de daño causado a ca-
 da planta y se evalúa en una escala de 0 a 10, que tiene los
 siguientes significados:

0 : efecto nulo

10 : planta completamente destruída o supre-
 sión de la germinación.

10

Los resultados se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

	<u>Compues</u> <u>to n°</u>	<u>Garran</u> <u>chuelo</u>	<u>Avena</u> <u>loca</u>	<u>Cenizo</u>	<u>Bledo</u>	<u>Crisantemo</u> <u>coronario</u>	<u>Soja</u>
15	1	10	9	0	0	0	0
	2	10	10	0	0	0	0
	3	10	10	0	0	0	0
	4	10	9	0	0	0	0
	5	10	10	0	0	0	0
20	6	10	3	0	0	0	0
	7	9	4	0	0	0	0
	8	9	7	0	0	0	0
	9	10	10	0	0	0	0
	10	9	5	0	0	0	0
25	11	10	6	0	0	0	0
	12	8	6	0	0	0	0
	13	8	2	0	0	0	0
	14	9	7	0	0	0	0
	15	10	10	0	0	0	0
30	16	10	8	0	0	0	0

1

TABLA II (continuación)

<u>Compues</u> <u>to n°</u>	<u>Garran</u> <u>chuelo</u>	<u>Avena</u> <u>loca</u>	<u>Cenizo</u>	<u>Bledo</u>	<u>Crisantemo</u> <u>coronario</u>	<u>Soja</u>
17	10	7	0	0	0	0
5 18	10	8	0	0	0	0
19	10	3	0	0	0	0
21	10	10	0	0	0	0
22	10	9	0	0	0	0
23	10	10	0	0	0	0
10 24	6	3	0	0	0	0
25	10	8	0	0	0	0
26	10	5	0	0	0	0
27	10	7	0	0	0	0
28	10	7	0	0	0	0
15 29	8	0	0	0	0	0
30	6	0	0	0	0	0
31	8	1	0	0	0	0
32	9	2	0	0	0	0
33	10	9	0	0	0	0
20 34	10	1	0	0	0	0
35	10	5	0	0	0	0
36	10	6	0	0	0	0
37	10	4	0	0	0	0
38	10	3	0	0	0	0
25 39	10	3	0	0	0	0
40	10	2	0	0	0	0
42	9	1	0	0	0	0
43	10	7	0	0	0	0
44	8	1	0	0	0	0

30

1

TABLA II (continuación)

<u>Compuesto n°</u>	<u>Garranchuelo</u>	<u>Avena loca</u>	<u>Cenizo</u>	<u>Bledo</u>	<u>Crisantemo coronario</u>	<u>Soja</u>
---------------------	---------------------	-------------------	---------------	--------------	-----------------------------	-------------

Compuesto Comparativo*

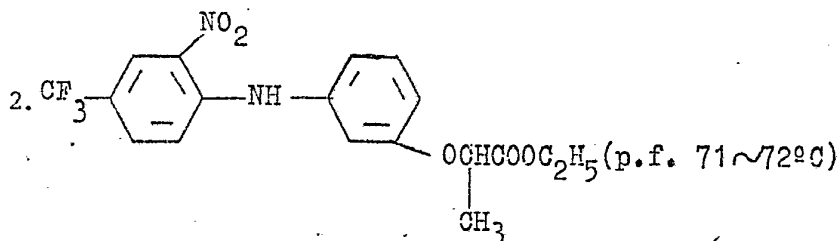
5

1	2	1	10	10	10	10
2	0	0	1	0	1	1

* Compuesto comparativo

1. 2,4-D: ácido 2,4-diclorofenoxiacético

10



15

Ensayo 2. Post-emergencia

Unas semillas de garranchuelo, avena loca, cenizo y ble-
do se siembran en macetas con una superficie de 200 cm². Cuan-
do las plantas han crecido hasta la fase de 2-4 hojas, se pul-
veriza sobre el follaje de las mismas una suspensión acuosa,
preparada diluyendo un concentrado emulsionable con agua has-
ta una concentración determinada, a razón de 200 g de ingre-
diente activo por cada 10 áreas, y las macetas se mantienen
en un invernadero. Tres semanas después de la pulverización,
se observa el grado de daño causado a cada planta y se evalúa
en la misma escala que en el Ensayo 1.

25

Los resultados se encuentran en la Tabla III.

30

1

TABLA III

	<u>Compues</u> <u>to n°</u>	<u>Garran-</u> <u>chuelo</u>	<u>Avena loca</u>	<u>Cenizo</u>	<u>Bledo</u>
	1	10	10	0	0
5	2	10	10	0	0
	3	10	10	0	0
	4	10	10	0	0
	5	10	10	0	0
	6	10	10	0	0
10	7	10	10	0	0
	8	10	10	0	0
	9	10	10	0	0
	10	10	10	0	0
	11	10	10	0	0
15	12	10	10	0	0
	13	10	10	0	0
	14	10	10	0	0
	15	10	10	0	0
	16	10	10	0	0
20	17	10	10	0	0
	18	10	10	0	0
	19	10	7	0	0
	21	6	8	0	0
	22	10	10	0	0
25	23	10	10	0	0
	24	6	7	0	0
	25	10	10	0	0
	26	9	10	1	0
	27	3	10	0	0
30	28	9	10	0	0

1

TABLA III (continuación)

<u>Compues- to n°</u>	<u>Garran- chuelo</u>	<u>Avena loca</u>	<u>Cenizo</u>	<u>Bledo</u>
29	10	10	2	1
5 30	10	10	0	0
31	4	10	0	0
32	1	7	0	0
33	5	10	0	0
34	7	3	0	0
10 35	10	10	0	0
36	10	10	0	0
37	10	10	0	0
38	10	10	0	0
39	10	10	0	0
15 40	10	10	0	0
42	10	10	0	0
43	10	10	0	0
44	10	10	5	5
	Compuesto com- parativo*			
20 1	3	1	10	10
2	1	0	1	1

* Compuesto comparativo

1 y 2: iguales que en el Ensayo 1.

25

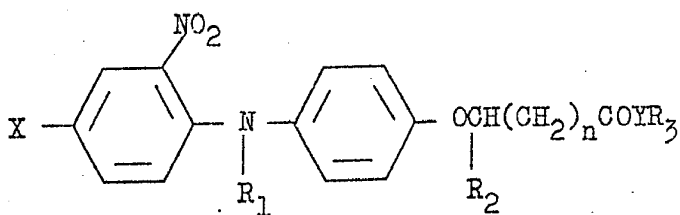
En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30

1. Un procedimiento para la preparación de deriva-
dos de difenilamina de fórmula general:

1



5

donde

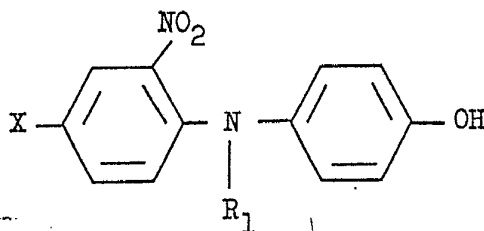
- X es trifluormetilo o halógeno;
- R₁ es hidrógeno, alquilo inferior, alqueno inferior o bencilo;
- R₂ es alquilo inferior;
- R₃ es hidrógeno, alquilo o un metal alcalino;
- Y es oxígeno o azufre y
- n es 0, 1 o 2,

10

cuyo procedimiento comprende:

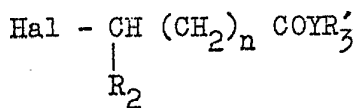
a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula:

15



20

con un compuesto de fórmula:



donde

25

Hal es halógeno y

R'₃ es alquilo;

b) si se desea, y cuando R' es hidrógeno, hacer reaccionar el producto de la etapa anterior con un compuesto de fórmula R'₁ - Hal, siendo R'₁ alquilo inferior, alqueno inferior o bencilo.

30

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-

1 de R₁ es hidrógeno, alquilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono, alilo o bencilo;

R₂ es alquilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono y

5 R₃ es hidrógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o un metal alcalino.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde R₁ es hidrógeno, R₂ es metilo, R₃ es alquilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono y n es 0.

10 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde X es trifluorometilo e Y es oxígeno.

5. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde X es halógeno.

15 6. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde X es trifluorometilo, R₁ y R₃ son alquilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono e Y es oxígeno.

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE DIFENILAMINA.

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

Madrid, 9 mayo 1.979

BERNARDO UNGRIA

D.P.

25

30