



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 AT
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	18-3-80	

489692

**PATENTE DE INVENCION**

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

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
PD. 8094	19 de marzo de 1.979	Australia
PD. 8886	22 de mayo de 1.979	"
79/13065	12 de abril de 1.979	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD.	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL	49 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	nt. Cl. 3 C07C 87/62 // A 01N 33/06	

54 TITULO DE LA INVENCION  
 Procedimiento para preparar nuevos derivados de arilamina

71 SOLICITANTE (S)  
 ICI AUSTRALIA LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
 1 Nicholson Street, Melbourne, Victoria, 3001, Australia.

72 INVENTOR (ES)  
 ALEXANDER SERBAN.  
 KEITH GEOFFREY WATSON.  
 JOHN EDWARD DUNCAN BARTON

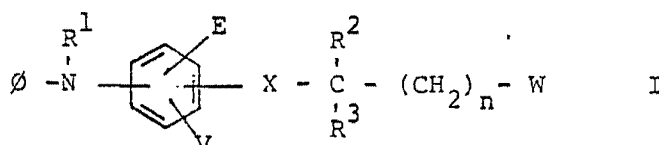
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
 D. JOSE MIGUEL GOMEZ ACEBO Y POMBO.

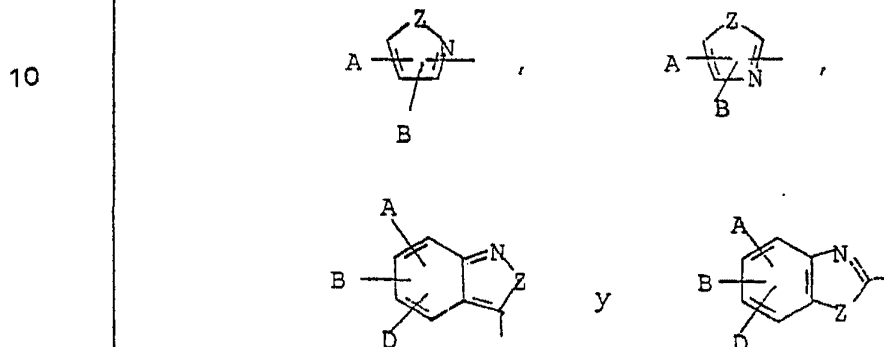
Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar compuestos orgánicos que tienen actividad biológica, en particular propiedades herbicidas.

5 Se ha encontrado ahora una nueva clase de derivados de diarilamina que exhiben actividad biológica y, en particular, actividad herbicida.

En consecuencia, la invención proporciona un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula I:



o una sal de los mismos, en donde:  $\emptyset$  se elige entre:



en donde Z se elige entre O, S, NH y N-álquilo C<sub>1-6</sub>,

A, B, D, E y V se eligen independientemente entre hidrógeno,

halógeno, nitro, ciano, tiociano, amino, alquilamino C<sub>1-6</sub>, di(al-

15 quil C<sub>1-6</sub>)amino, alquilo C<sub>1-6</sub>, haloalquilo C<sub>1-6</sub>, alqueno C<sub>2-6</sub>,

cicloalquilo C<sub>3-7</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, haloalcoxi C<sub>1-6</sub>, alquiltio C<sub>1-6</sub>,

alquilsulfinilo C<sub>1-6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1-6</sub>, haloalquilsulfinilo

C<sub>1-6</sub>, haloalquilsulfonilo C<sub>1-6</sub>, sulfo, alcoxisulfonilo C<sub>1-6</sub>,

sulfamoilo, N-(alquil C<sub>1-6</sub>)sulfamoilo, N,N-di(alquil C<sub>1-6</sub>)sul-

20 famoilo, carboxi, (alcoxi C<sub>1-6</sub>)carbonilo, carbamoilo, N-(al-

quil C<sub>1-6</sub>)carbamoilo, N,N-di(alquil C<sub>1-6</sub>)carbamoilo, fenilo,

fenoxi, feniltio y entre los grupos fenilo sustituido, fenoxi

sustituido y feniltiosustituido en donde, en cada grupo, el anillo

fenilo está sustituido con 1 a 3 sustituyentes elegidos entre

halógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$ , alcoxi  $C_{1-6}$ , nitro y ciano;

$R^1$  se elige entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-10}$ , alquenilo  $C_{2-10}$ , alcoxialquilo  $C_{2-10}$ , haloalquilo  $C_{1-10}$ , formilo, alcanilo  $C_{2-10}$ , fenilo, bencilo, benzoilo y los grupos fenilo, bencilo y benzoilo en donde, en cada grupo, el anillo fenilo está sustituido con uno o dos sustituyentes elegidos entre halógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$ , alcoxi  $C_{1-6}$ , nitro y ciano;

$R^2$  se elige entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , alquenilo  $C_{2-6}$ , alcoxialquilo  $C_{2-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$ , acetilo, propionilo y alcóxicarbonilo  $C_{2-6}$ ;

$R^3$  se elige entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , alquenilo  $C_{2-6}$ , alcoxialquilo  $C_{2-6}$  y haloalquilo  $C_{1-4}$ , o bien  $R^2$  y  $R^3$  pueden formar conjuntamente un grupo metileno, etilideno, propilideno o isopropilideno;

O

W se elige entre ciano, tiocarbamoilo,  $-C(=O)-G$  y  $CH_2Y$  en donde G se elige entre hidroxilo, mercapto, alcoxi  $C_{1-10}$ , haloalcoxi  $C_{1-10}$ , alqueniloxi  $C_{2-10}$ , alquinoxiloxi  $C_{2-10}$ , alquiltio  $C_{1-10}$ , alqueniltio  $C_{2-10}$ , alquinoxiltio  $C_{2-10}$ , cicloalcoxi  $C_{3-7}$ , cicloalcoxi  $C_{3-7}$  sustituido con uno o dos grupos alquilo  $C_{1-4}$ , fenoxi, feniltio, benciloxi, benciltio, el grupo alcoxi  $C_{1-10}$  sustituido con un sustituyente elegido entre alcoxi  $C_{1-6}$ , amino, amonio, ciano, N-(alquil  $C_{1-6}$ )amino, N,N-di(alquil  $C_{1-6}$ )amino y N,N,N-tri(alquil  $C_{1-6}$ )amónio, los grupos fenoxi, feniltio, benciloxi y benciltio en donde, en cada grupo, el anillo fenilo está sustituido con uno o dos sustituyentes elegidos entre halógeno, nitro, ciano, alquilo  $C_{1-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$  y alcoxi  $C_{1-6}$ , el grupo OM en donde M es el catión de una base inorgánica u orgánica, el grupo  $-HNSO_2R^4$  en donde  $R^4$  se elige entre alquilo  $C_{1-10}$  y haloalquilo  $C_{1-10}$ , y el grupo  $-NR^5R^6$  en donde  $R^5$  y  $R^6$  se elige independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , fenilo y bencilo, o bien  $R^5$  y  $R^6$  forman conjuntamente un anillo hetero-

cíclico; y Z se elige entre halógeno, hidroxilo, mercapto, alcoxi  $C_{1-10}$ , haloalcoxi  $C_{1-10}$ , alquiltio  $C_{1-10}$  y el grupo  $NR^5R^6$  en donde  $R^5$  y  $R^6$  se definen como anteriormente;

X se elige entre oxígeno y azufre; y

5 n es 0, 1 ó 2.

Los compuestos de fórmula I en donde  $R^2$  y  $R^3$  no son iguales, son ópticamente activos y la presente invención incluye también los estereoisómeros individuales de tales compuestos así como mezclas de dichos estereoisómeros además de la mezcla racémica de estereoisómeros.

10

Sustituyentes adecuados A, B, D, E y V incluyen hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, tiociano, amina, alquilamino  $C_1-C_6$ , di(alquil  $C_1-C_6$ )amino, alquilo  $C_{1-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$ , alqueni-  
lo  $C_{2-6}$ , cicloalquilo  $C_{3-7}$ , alcoxi  $C_{1-6}$ , alquiltio  $C_{1-6}$ , (alcoxi  $C_{1-6}$ )carbonilo, fenilo, fenoxi, feniltio y los grupos fenilo sustituido, fenoxi sustituido y feniltio sustituido en donde, en cada grupo, el anillo fenilo está sustituido con 1 a 3 sustituyentes elegidos entre halógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$ , alcoxi  $C_{1-6}$ , nitro y ciano.

15

20

Un sustituyente  $R^1$  adecuado incluye hidrógeno, alquilo  $C_{1-10}$ , alqueni-  
lo  $C_{2-10}$ , alcoxialquilo  $C_{2-10}$ , haloalquilo  $C_{1-10}$ , formilo, alcanilo  $C_{2-10}$ , fenilo, bencilo, benzoilo y los grupos fenilo, bencilo y benzoilo en donde en cada grupo el anillo fenilo está sustituido con uno o dos sustituyentes elegidos entre halógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$ , alcoxi  $C_{1-6}$ , nitro y ciano.

25

Un sustituyente  $R^2$  adecuado incluye hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , alqueni-  
lo  $C_{2-6}$ , alcoxialquilo  $C_{2-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$ , acetilo, propionilo y alcoxicarbonilo  $C_{2-6}$ .

30

Un sustituyente  $R^3$  adecuado incluye hidrógeno, alquilo

$C_{1-6}$ , alqueno  $C_{2-6}$ , alcoialquilo  $C_{2-6}$  y haloalquilo  $C_{1-6}$ .

Convenientemente,  $R^2$  y  $R^3$  forman conjuntamente metileno, etilideno, propilideno e isopropilideno.

5 Un sustituyente V adecuado incluye los grupos ciano, tiocarbamoilo,  $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{G}$  y  $-\text{CH}_2\text{Y}$ .

10 Un sustituyente G adecuado incluye hidroxilo, mercapto, alcoxi  $C_{1-10}$ , haloalquilo  $C_{1-10}$ , alquenoiloxi  $C_{2-10}$ , alquenoiloxi  $C_{2-10}$ , alquiltio  $C_{1-10}$ , alquenoiltio  $C_{2-10}$ , cicloalcoxi  $C_{3-7}$ , cicloalcoxi  $C_{3-7}$  sustituido con uno o dos grupos alquilo  $C_{1-4}$ , fenoxi, feniltio, benciloxi, benciltio, el grupo  
15 alcoxi  $C_{1-10}$  sustituido con un grupo alcoxi  $C_{1-6}$ , los grupos fenoxi, feniltio, benciloxi y benciltio en donde, en cada grupo, el anillo fenilo está sustituido por uno o dos sustituyentes elegidos entre halógeno, nitro, ciano, alquilo  $C_{1-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$  y alcoxi  $C_{1-6}$ , el grupo OM en donde M es el catión de una base inorgánica u orgánica, el grupo  $-\text{NHSO}_2\text{R}^4$  en donde  $\text{R}^4$  se elige entre alquilo  $C_{1-10}$  y haloalquilo  $C_{1-10}$ , y el grupo  $-\text{NR}^5\text{R}^6$  en donde  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  se eligen independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , fenilo y bencilo o  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  forman conjuntamente un anillo heterocíclico.  
20

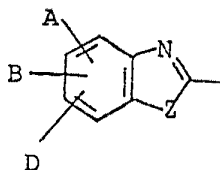
Cuando G es el grupo OM, convenientemente M incluye iones de metales alcalinos, iones de metales alcalinotérreos y el ión amonio  $\text{HNR}^7\text{R}^8\text{R}^9$  en donde  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$  y  $\text{R}^9$  se eligen independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , hidroxialquilo  $C_{2-6}$ , fenilo y bencilo.  
25

Un sustituyente Y adecuado incluye halógeno, hidroxilo, mercapto, alcoxi  $C_{1-10}$ , haloalcoxi  $C_{1-10}$ , alquiltio  $C_{1-10}$  y el grupo  $-\text{NR}^5\text{R}^6$  en donde  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  se eligen independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , fenilo y bencilo, o  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  forman conjuntamente un anillo heterocíclico.  
30

Cuando G o Y es el grupo  $-NR^5R^6$ , en donde  $R^5$  y  $R^6$  forman conjuntamente un anillo heterocíclico, anillos heterocíclicos adecuados incluyen morfolino, piperidino, 1-piperazino, y 1-pirrolidinilo.

5

Sustituyentes  $\emptyset$  preferidos incluyen el grupo:



en donde Z se elige entre O, S, NH y N-alquilo  $C_{1-6}$ .

Sustituyentes A, B y D preferidos incluyen hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo  $C_{1-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$  y alcoxi  $C_{1-6}$ .

10

Sustituyentes E y V preferidos incluyen hidrógeno, halógeno y nitro.

Un sustituyente  $R^1$  preferido incluye hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , alquenilo  $C_{2-6}$ , alquinilo  $C_{2-6}$ , alcanilo  $C_{2-6}$  y bencilo.

15

Sustituyentes  $R^2$  y  $R^3$  preferidos incluyen hidrógeno y alquilo  $C_{1-6}$ .

Con preferencia, W representa los grupos:

- a)  $\overset{O}{\parallel} -C-G$  en donde G se elige entre hidroxilo, alcoxi  $C_{1-10}$ , alquenilo  $C_{2-10}$ , alquinilo  $C_{2-10}$ , cicloalcoxi  $C_{3-7}$ , bencilo, alquiltio  $C_{1-10}$ , amino, N-(alquil  $C_{1-6}$ ) amino, N,N-di(alquil  $C_{1-6}$ ) amino, alcoxi  $C_{1-10}$  sustituido con un sustituyente elegido entre amino, amonio, N-(alquil  $C_{1-6}$ ) amino, N,N-di(alquil  $C_{1-6}$ ) amino y N,N,N-tri(alquil  $C_{1-6}$ ) amonio, y el grupo AM en donde M es un ión de metal alcalino o

20

25

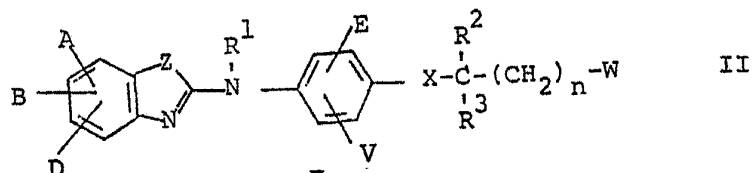
metal alcalinotérreo; y

b)  $-\text{CH}_2\text{Y}$  en donde Y se elige entre halógeno, hidroxilo, mercapto y alcoxi  $\text{C}_{1-10}$ .

Con preferencia, X es oxígeno.

Preferiblemente, n es 0 ó 2.

Compuestos preferidos de la invención son aquellos de fórmula II:



Compuestos más preferidos de la invención incluyen aquellos en donde:

A, B y D se eligen independientemente entre hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo  $\text{C}_{1-6}$  y haloalquilo  $\text{C}_{1-6}$ ;

$\text{R}^1$  se elige entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_{1-6}$ , alquenoilo  $\text{C}_{2-6}$ , alquinoilo  $\text{C}_{2-6}$  y bencilo;

$\text{R}^2$  se elige entre hidrógeno y alquilo  $\text{C}_{1-6}$ ;

$\text{R}^3$ , E y V son hidrógeno;

X es oxígeno;  $\text{O}$

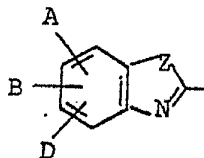
W es el grupo  $-\text{C}-\text{G}$  en donde G se elige entre hidroxilo, alcoxi

$\text{C}_{1-6}$ , alquenoilo  $\text{C}_{2-6}$  y alquinoilo  $\text{C}_{2-6}$ ; y

n es 0.

Compuestos incluso más preferidos de la invención son los compuestos de fórmula I en donde:

$\emptyset$  es el grupo



en donde Z es oxígeno o azufre;

A es un sustituyente 5- ó 6-cloro, bromo o trifluormetilo;

R<sup>1</sup> se elige entre hidrógeno y alquilo C<sub>1-6</sub>;

R<sup>2</sup> es metilo;

5 R<sup>3</sup>, B, D, E y V son hidrógeno;

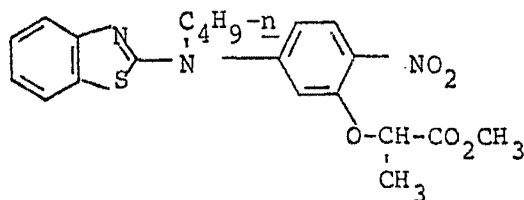
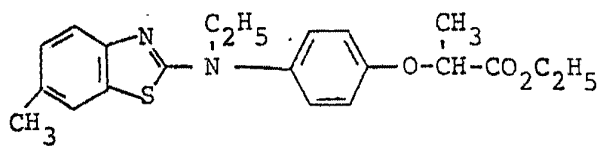
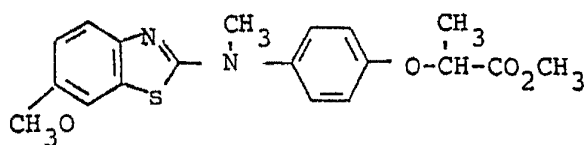
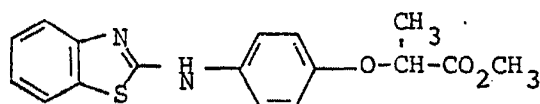
X es oxígeno;  $\overset{\text{O}}{\parallel}$

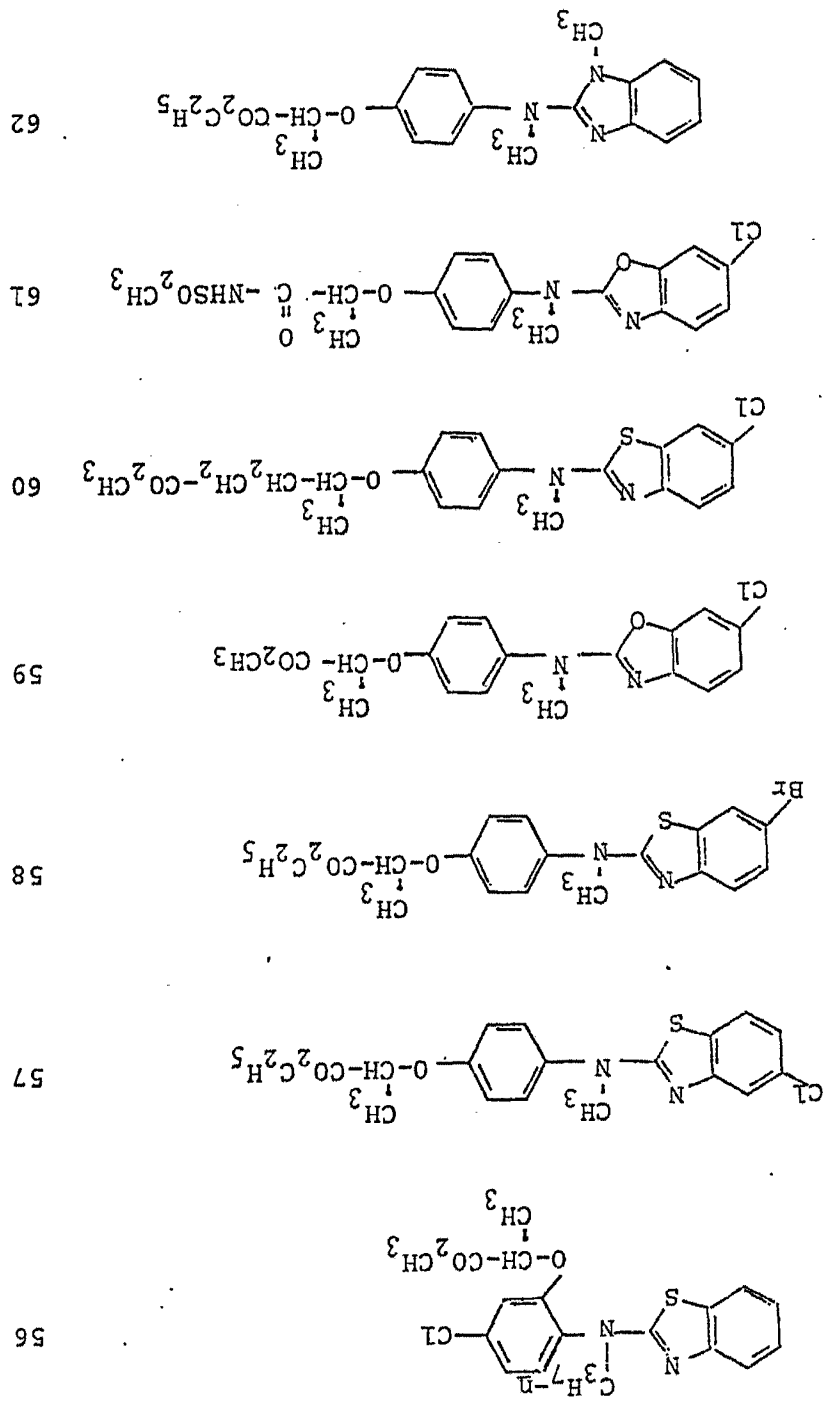
W es el grupo -C-G en donde G se elige entre hidroxilo, ciclohexiloxi y alcoxi C<sub>1-8</sub>; y

n es 0.

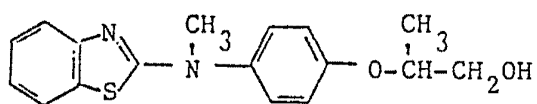
10

Ejemplos de compuestos abarcados por la invención incluyen:

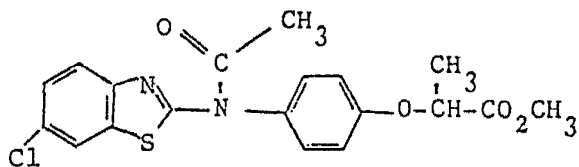




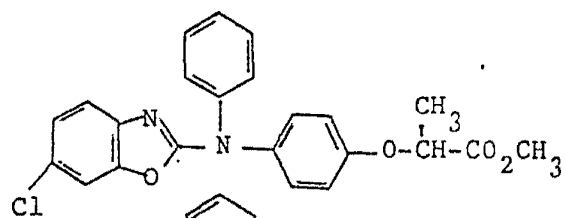
5



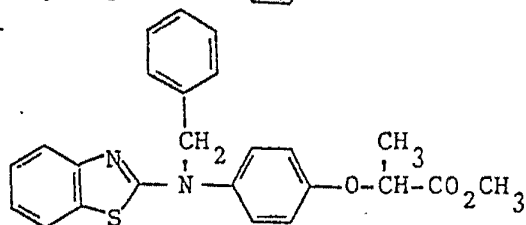
63



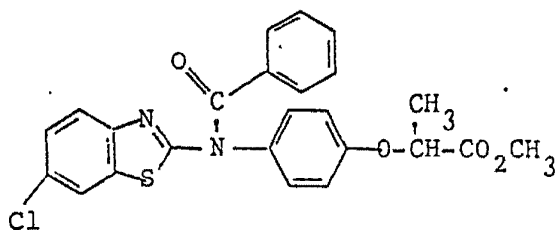
64



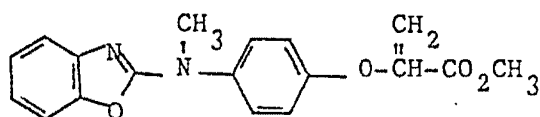
65



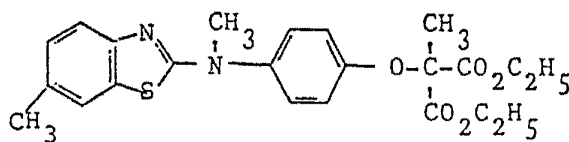
66



67

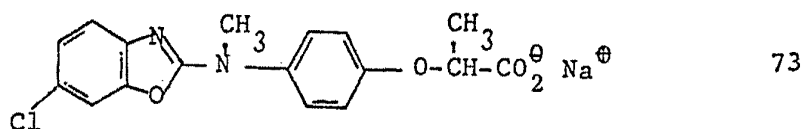
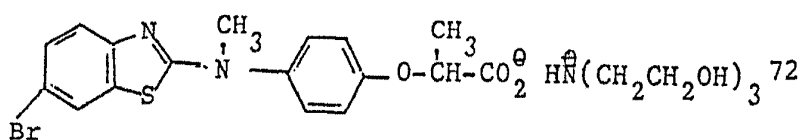
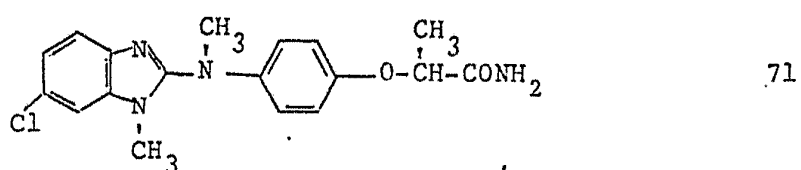
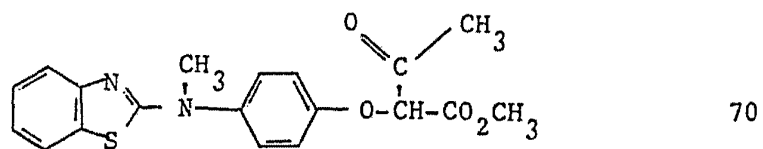


68



69

5



5

Ejemplos particulares de compuestos de la invención se ofrecen en las siguientes tablas 1, 2, 3 y 4.

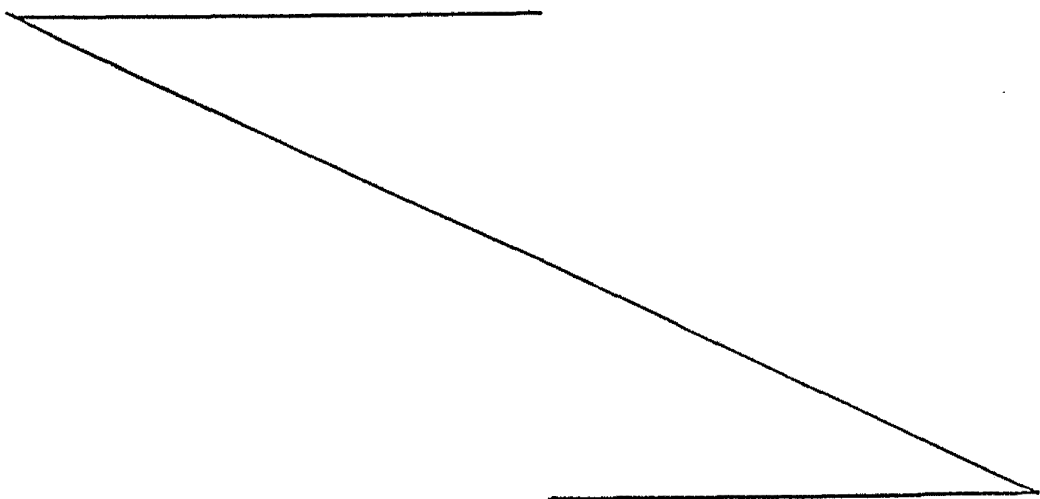
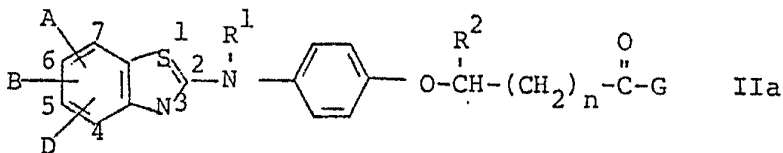
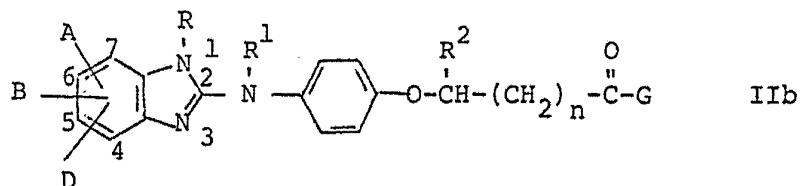


TABLA 1



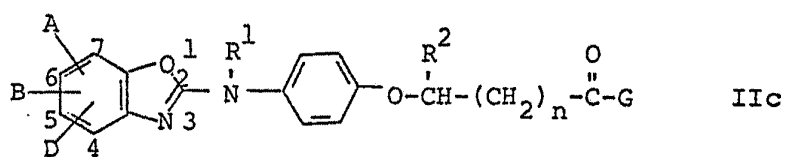
Compuesto No.	Sustituyentes				
	A, B, D	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	G
1	Todos H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0	CH <sub>3</sub> O
2	5-Cl	"	"	"	"
3	7-Cl, 6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
4	5-CF <sub>3</sub>	"	"	"	"
5	5-CH <sub>3</sub>	"	"	"	"
6	4,6-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	"
7	7-Cl	"	"	"	"
8	6-Cl, 4-CH <sub>3</sub>	"	"	"	"
9	6-Cl	"	"	"	"
10	Todos H	"	"	"	"
11	Todos H	"	"	"	HO
12	6-NO <sub>2</sub>	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O

TABLA 2



Compuesto No	Sustituyentes					
	A, B, D	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R	n	G
13	Todos H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	0	CH <sub>3</sub> O
14	Todos H	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"
15	5-NO <sub>2</sub>	"	"	H	"	"
16	5(6)-Cl	"	"	H	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
17	5(6)-Cl	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"

TABLA 3



Compuesto No	Sustituyentes				
	A, B, D	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	G
18	5-Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
19	"	"	"	"	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O
20	"	"	"	"	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O
21	"	"	"	"	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O

TABLA 3 Cont.

Compuesto No.	Sustituyentes				
	A, B, D	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	G
22	5-Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O
23	"	"	"	"	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O
24	"	"	"	"	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O
25	"	"	"	"	ciclohexiloxi
26	"	"	"	"	CH <sub>3</sub> O
27	"	"	"	"	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O
28	"	"	"	"	HO
29	Todos H	H	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
30	Todos H	CH <sub>3</sub>	"	"	"
31	5-Br	"	"	"	"
32	5-Cl	H	"	"	"
33	4,5,7-Cl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	"	"
34	5,6-Cl <sub>2</sub>	"	"	"	"
35	5-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"
36	6-Br	CH <sub>3</sub>	"	"	"
37	5-CF <sub>3</sub>	"	"	"	"
38	6-Cl	"	"	"	"
39	6-NO <sub>2</sub>	"	"	"	"
40	6-CH <sub>3</sub>	"	"	"	"
41	5-CH <sub>3</sub>	"	"	"	"
42	5-CH <sub>3</sub>	H	"	"	"
43	6-CH <sub>3</sub>	H	"	"	"
44	5,7-Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	"	"	"

TABLA 3 Cont.

Compues to No.	Sustituyentes				
	A, B, D	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	G
45	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
46	5-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	"	"
47	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S
48	"	"	"	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
49	6-CH <sub>3</sub>	"	H	0	"
50	5-Cl	"	CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH
51	5-Cl	"	"	"	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N

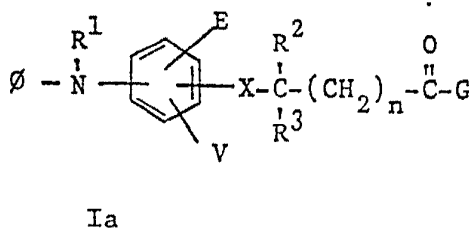
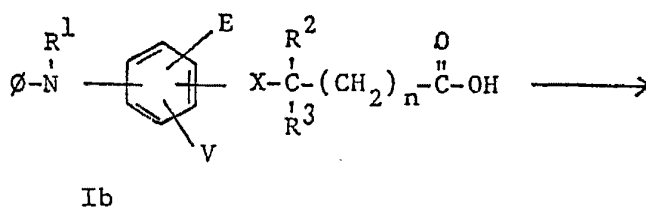
TABLA 4

Compues to No	Estructura
52	

5

Los compuestos de fórmula Ia (I; W=  $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-G}$ ) en donde G no es hidroxilo, pueden prepararse a partir del ácido de fórmula Ib (I; W=  $\text{-CO}_2\text{H}$ ) por cualquier método convencional conocido en la técnica para la conversión de un ácido carboxílico a una sal de ácido, éster de ácido, amina de ácido o hidrazida de ácido (esquema A).

ESQUEMA A

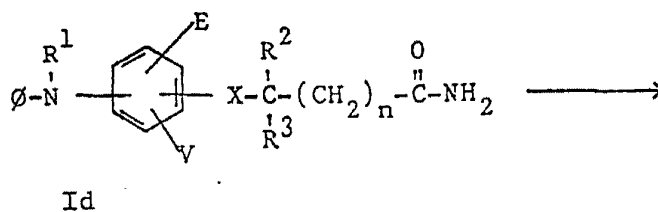


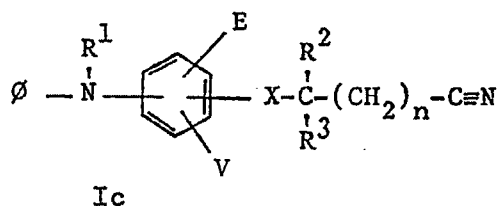
10

Los compuestos de fórmula Ic (I; W=  $\text{-C}\equiv\text{N}$ ) pueden prepararse por cualquiera de los métodos convencionales conocidos en la técnica, para la conversión de una amida de ácido al derivado nitrilo del ácido (esquema B).

ESQUEMA B

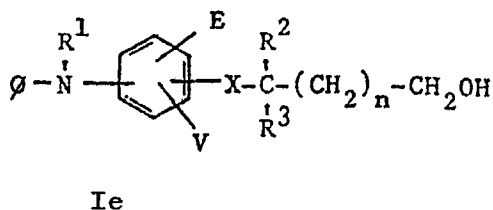
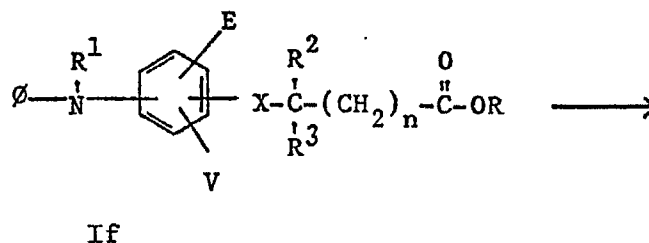
15





5 Los compuestos de fórmula Ie (I; W = -CH<sub>2</sub>OH) pueden prepararse a partir del ácido o ésteres de ácido de fórmula If (I; W = -C(=O)-G en donde G = OH ó O-alquilo) por cualquiera de los métodos convencionales conocidos en la técnica para la conversión de un ácido o éster de ácido a un alcohol (por ejemplo, reducción con LiAlH<sub>4</sub>). (ESQUEMA C).

ESQUEMA C



10

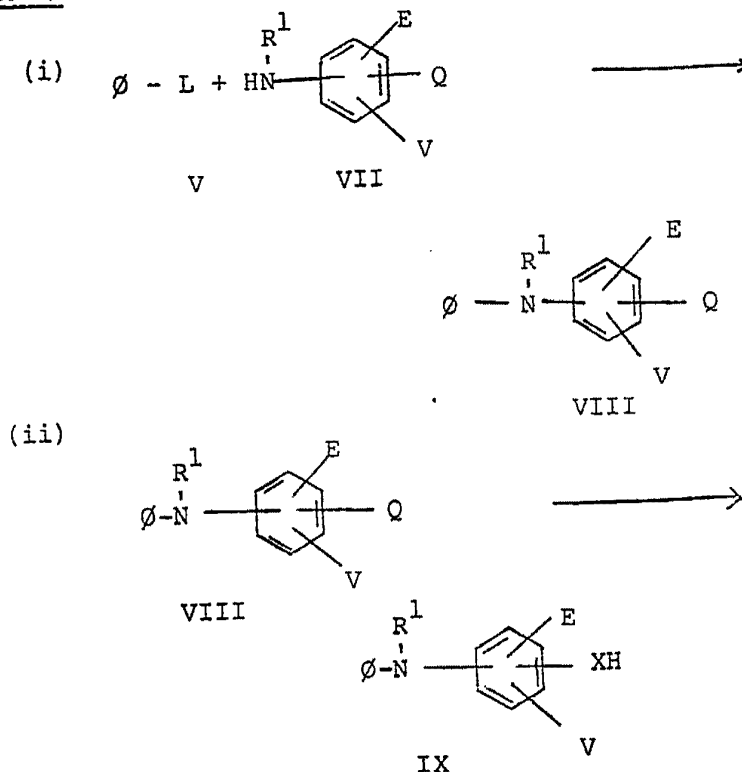
Los alcoholes de fórmula Ie (I; W = -CH<sub>2</sub>OH) pueden convertirse a los haluros de alquilo (I; W = -CH<sub>2</sub>-halógeno) y éteres o tioéteres (I; W = -CH<sub>2</sub>OR ó -CH<sub>2</sub>SR) por cualquiera de los





(Las etapas (i) ó (ii) se muestran en el esquema F).

ESQUEMA F



5                      La reacción de condensación ilustrada en el esquema D anterior se efectua preferiblemente en presencia de un material alcalino y con preferencia en presencia de un disolvente. Materiales alcalinos adecuados incluyen, por ejemplo, los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcali-

10 notérreos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico y carbonato potásico. Disolventes adecuados incluyen cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona, y disolventes apróticos dipolares tales como, por ejemplo, dimetilformamida, dimetilacetamida,

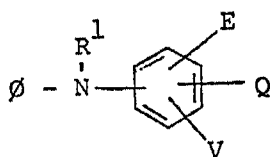
15 dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, hexametilfosforamida y sulfolano.

Las reacciones de condensación ilustradas en los esquemas E y F anteriores se efectuan preferiblemente en presencia de un disolvente.

Las condiciones de reacción requeridas para efectuar las reacciones de condensación ilustradas en los esquemas D, E y F anteriores varían de acuerdo con la naturaleza de los reactantes y disolvente implicados. En general, la reacción se facilita por la aplicación de calor y normalmente es satisfactoria una temperatura de reacción de 40 a 150°C y un tiempo de reacción de 0,5 a 20 horas. Sin embargo, si se desea pueden emplearse temperaturas de reacción mayores o inferiores así como tiempos de reacción más cortos o más largos.

La reacción de desalquilación ilustrada en el esquema F e indicada en el párrafo b) (ii) anterior, puede efectuarse empleando varios reactivos conocidos en la técnica. Por ejemplo, los arilalquiléteres pueden disociarse empleando reactivos tales como hidrocioruro de piridina, ácido yodhídrico, tioetóxido sódico en dimetilformamida, p-toluenosulfonato de acetilo, yoduro sódico o potásico en ácido fórmico o acético, yoduro de litio en 2,4,6-colidina y tribromuro de boro. Los tiempos de reacción y condiciones de reacción variarán ampliamente en función del agente de desalquilación usado y del éter a disociar. Las condiciones de reacción empleadas generalmente cuando se utilizan los anteriores reactivos de "disociación de éter", son conocidos para los expertos en la materia y pueden ser adaptados sin experimentación indebida para efectuar la reacción de "disociación de éter" ilustrada en el esquema F e indicada en el párrafo b) (ii) anterior.

Los compuestos de fórmula VIII



VIII

que son intermediarios útiles en la preparación de los compuestos de fórmula I, se cree que son nuevos compuestos. Por tanto, según otra modalidad de la invención, se proporcionan compuestos de fórmula VIII en donde  $\phi$ ,  $R^1$ , E, V y Q se definen como anteriormente.

5

Los compuestos de fórmula I son activos como herbicidas y, por tanto, según otro aspecto de la invención se proporciona un procedimiento para dañar severamente o destruir plantas indeseadas, cuyo proceso comprende aplicar a las plantas o al medio de crecimiento de las plantas, una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula I como anteriormente se ha definido.

10

En términos generales, los compuestos de fórmula I son eficaces herbicidamente contra varias plantas. Sin embargo, algunos de los compuestos de la invención son activos selectivamente contra plantas monocotiledóneas, no siendo afectadas relativamente las plantas dicotiledóneas por proporciones de aplicación de los compuestos de la invención que son fuertemente perjudiciales o letales a otras especies de plantas. Por tanto, y según otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para controlar selectivamente el crecimiento de malas hierbas en cosechas, cuyo proceso comprende aplicar a la cosecha o al medio de crecimiento de la misma, un compuesto de fórmula I como anteriormente se ha definido, en una cantidad suficiente para dañar severamente o destruir las malas hierbas, pero insuficiente para dañar sustancialmente a la cosecha.

15

20

25

Los compuestos de fórmula I se pueden aplicar directamente a la planta (aplicación post-brote) o a la tierra antes del brote de la planta (aplicación pre-brote).

Los compuestos de fórmula I se pueden utilizar por sí solos para inhibir el crecimiento o dañar seriamente o

30

bien destruir plantas, pero preferiblemente se utilizan en forma de una composición que comprende un compuesto de la invención en mezcla con un vehículo que comprende un diluyente sólido o líquido. Por tanto, y según otro aspecto, la invención proporciona composiciones inhibidoras del crecimiento de las plantas, dañinas para las plantas o destructoras de plantas, que comprenden un compuesto de fórmula I como anteriormente se ha definido y un vehículo inerte para el mismo.

Las composiciones según la invención incluyen composiciones diluidas, que se encuentran listas para su uso inmediato, y composiciones concentradas, que requieren su dilución antes de su empleo, normalmente con agua. Preferiblemente, las composiciones contienen de 0,01 a 90 % en peso del ingrediente activo. Las composiciones diluidas listas para su empleo contienen preferiblemente de 0,01 a 2 % de ingrediente activo, mientras que las composiciones concentradas pueden contener de 20 a 90 % de ingrediente activo, aunque normalmente se prefiere una cantidad de 20 a 70 %.

Las composiciones sólidas pueden tener la forma de gránulos o polvos de espolvoreo en donde el ingrediente activo está mezclado con un diluyente sólido finamente dividido, por ejemplo, caolín, bentonita, kieselguhr, dolomita, carbonato de calcio, talco, magnesia en polvo, tierra de batan y yeso. También pueden estar en forma de polvos o granos dispersables, que comprenden un agente humectante para facilitar la dispersión o granos en líquidos. Las composiciones sólidas en forma de polvos pueden aplicarse como polvos foliares.

Las composiciones líquidas pueden comprender una solución o dispersión del ingrediente activo en agua conteniendo opcionalmente un agente de superficie activa, o pueden compren-

der una solución o dispersión del ingrediente activo en un disolvente orgánica inmiscible con agua que se dispersa como gotas en agua.

5 Los agentes de superficie activa pueden ser del tipo catiónico, aniónico o no iónico. Los agentes catiónicos son, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio). Agentes aniónicos adecuados son jabones; sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico, por ejemplo laurilsulfato de sodio; y sales de compuestos  
10 aromáticos sulfonados, por ejemplo, dodecylbencenosulfonato de sodio, lignosulfonato de sodio, calcio y amonio, butilnaftalenosulfonato y una mezcla de las sales sódicas de ácido diisopropil- y trisopropilnaftalenosulfónico. Agentes no iónicos adecuados son los productos de condensación de óxido de etileno  
15 con alcoholes grasos tal como alcohol oleílico y alcohol cetílico, o con alquilfenoles tales como octilfenol o nonilcresol, o bien octilcresol. Otros agentes no iónicos son los ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga y anhídridos de hexitol, por ejemplo monolaurato de sorbitan; los productos de condensación del éster parcial con óxido de etileno;  
20 y las lecitinas.

Las soluciones o dispersiones acuosas pueden prepararse disolviendo el ingrediente activo en agua o en un disolvente orgánico conteniendo opcionalmente agentes humectantes o dispersantes y añadiendo entonces, cuando se utilizan  
25 disolventes orgánicos, las mezclas así obtenidas a agua conteniendo opcionalmente agentes humectantes o dispersantes. Disolventes orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, dicloruro de etileno, alcohol isopropílico, propilenglicol, alcohol de diacetona, tolueno, queroseno, metilnaftaleno, los xilenos  
30

y tricloroetileno.

Las composiciones útiles en forma de soluciones o dispersiones acuosas se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del ingrediente activo, diluyéndose entonces el concentrado con agua antes de su empleo. Estos concentrados se requieren normalmente para soportar el almacenamiento durante largos periodos siendo capaces, después de dicho almacenamiento, de diluirse con agua para formar preparados acuosos que permanecen homogéneos durante un tiempo suficiente para que puedan aplicarse por los equipos convencionales de pulverización. Los concentrados contienen convenientemente 20-90 %, con preferencia 20-70 %, en peso del ingrediente o ingredientes activos. Los preparados diluidos listos para su empleo pueden contener varias cantidades de los ingredientes activos, en función de la finalidad proyectada; normalmente se emplean cantidades de 0,01 a 10 % y con preferencia de 0,1 a 2 % en peso de ingrediente o ingredientes activos.

Una forma preferida de composición concentrada comprende al ingrediente activo que ha sido finamente dividido y que ha sido dispersado en agua en presencia de un agente de superficie activa y un agente de suspensión. Los agentes de suspensión adecuados son coloides hidrófilos e incluyen, por ejemplo, polivinilpirrolidona y carboximetilcelulosa sódica, y las gomas vegetales, por ejemplo goma de acacia y goma de tragacanto. Agentes de suspensión preferidos son aquellos que imparten tixotrópicas al concentrado y aumentan la viscosidad de éste último. Ejemplos de agentes de suspensión preferidos incluyen silicatos minerales coloidales hidratados, tales como montmorillonita, beidellita, nontronita, hectorita, saponita y

saucorita. La bentonita es la especialmente preferida. Otros agentes de suspensión incluyen derivados de celulosa y alcohol polivinílico.

5 La proporción de aplicación de los compuestos de la invención dependerá de varios factores incluyendo, por ejemplo, el compuesto elegido, la identidad de las plantas cuyo crecimiento se desea inhibir, la formulación elegida para utilizarse y si el compuesto ha de aplicarse o no al follaje o debe ser adsorbido por las raíces. Como norma general, sin embargo, 10 resulta adecuada una proporción de aplicación de 0,05 a 20 kg por hectárea, preferiblemente de 0,1 a 10 kg por hectárea.

Las composiciones de la invención pueden comprender, además de uno o más compuestos de la invención, uno o más compuestos que no pertenecen a la invención pero que poseen 15 actividad biológica. Por ejemplo, y como anteriormente se ha indicado, los compuestos de la invención son en general sustancialmente más eficaces contra plantas monocotiledóneas o especies de hierbas que contra plantas dicotiledóneas o especies de hoja ancha. Como resultado, en ciertas aplicaciones el empleo 20 herbicida de los compuestos de la invención solo puede ser insuficiente para proteger una cosecha. En consecuencia, y según otro aspecto de la invención, se proporciona una composición herbicida que comprende una mezcla de al menos un compuesto herbicida de fórmula I como anteriormente se ha definido, con 25 al menos otro herbicida.

El otro herbicida puede ser cualquier herbicida no perteneciente a la fórmula I. En general, será un herbicida que tenga una acción complementaria. Por ejemplo, una clase preferida es la constituida por mezclas que comprenden un herbicida activo contra malas hierbas de hoja ancha. Otra clase 30

preferida son las mezclas que comprenden un herbicida de contacto.

Ejemplos de herbicidas complementarios útiles incluyen:

- 5 A. benzo-2,1,3-tiadiazin-4-ona-2,2-dióxidos tal como 3-isopropilbenzo-2,1,3-tiadiazin-4-ona-2,2-dióxido (nombre común bentazon);
- 10 B. herbicidas de hormonas y en particular los ácidos fenoxicarboxílicos tales como ácido 4-cloro-2-metilfenoxicarboxílico (nombre común MCPA), ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)propiónico (nombre común dichlorprop), ácido 2,4,5-triclorofenoxicarboxílico (nombre común 2,4,5-T), ácido 4-(4-cloro-2-metilfenoxi)butírico (nombre común MCPB), ácido 2,4-diclorofenoxicarboxílico (nombre común 2,4-D), ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (nombre común 2,4-DB), ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propiónico (nombre común mecoprop) y sus derivados (eg, sales, ésteres, amidas y similares);
- 15 C. 3-[4-(4-halofenoxi)fenil]-1,1-dialquilureas tales como 3-[4-(4-clorofenoxi)fenil]-1,1-dimetilurea (nombre común chloroxuron);
- 20 D. dinitrofenoles y sus derivados (eg acetatos) tales como 2-metil-4,6-dinitrofenol (nombre común DNOC), 2-terciaributil-4,6-dinitrofenol (nombre común dinoterb), 2-secundaributil-4,6-dinitrofenol (nombre común dinoseb) y sus
- 25 E. herbicidas de dinitroanilina tales como N',N'-diethyl-2,6-dinitro-4-trifluorometil-m-fenilendiamina (nombre común dinitramina, 2,6-dinitro-N,N-dipropil-4-trifluorometilanilina (nombre común trifluralin) y 4-metilsulfonil-2,6-dini-

- tro-N,N-dipropilanilina (nombre común nitralin);
- F. herbicidas de fenilurea tales como N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea (nombre común diuron) y N,N-dimetil-N'-/3-(trifluormetil(fenil)urea (nombre común fluometuron);
- 5 G. fenilcarbamoiloxifenilcarbamatos tales como 3-/(metoxicarbonil)amino/fenil (3-metilfenil)carbamato (nombre común phenmedipham) y 3-/(etoxicarbonil)amino/fenil-fenilcarbamato (nombre común desmedipham);
- 10 H. 2-fenilpiridazin-3-onas tal como 5-amino-4-cloro-2-fenilpiridazin-3-ona (nombre común pyrazon);
- I. herbicidas de uracilo tales como 3-ciclohexil-5,6-trimetilenu-uracilo (nombre común lenacil), 5-bromo-3-sec-butil-6-metiluracilo (nombre común bromacil) y 3-terc-butil-5-cloro-6-metiluracilo (nombre común terbacil);
- 15 J. herbicidas de triazina tales como 2-cloro-4-etilamino-6-(iso-propilamino)-1,3,5-triazina (nombre común atrazine), 2-cloro-4,6-di(etilamino)-1,3,5-triazina (nombre común simazine) y 2-azido-4-(iso-propilamino)-6-metiltio-1,3,5-triazina (nombre común aziprotryne);
- 20 K. herbicidas de 1-alcoxi-1-alquil-3-fenilurea tales como 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea (nombre común linuron), 3-(4-clorofenil)-1-metoxi-1-metilurea (nombre común monolinuron) y 3-(4-bromo-4-clorofenil)-1-metoxi-1-metilurea (nombre común chlorobromuron);
- 25 L. herbicidas de tiolcarbamato tales como S-propil-dipropiltiocarbamato (nombre común vernolate);
- M. herbicidas de 1,2,4-triazin-5-ona tales como 4-amino-4,5-

dihidro-3-metil-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona (nombre común metamitron) y 4-amino-6-terc-butil-4,5-dihidro-3-metiltio-1,3,4-triazin-5-ona (nombre común metribuzin);

5 N. herbicidas de ácido benzoico tales como ácido 2,3,6-triclorobenzoico (nombre común 2,3,6-TBA), ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (nombre común dicamba) y ácido 3-amino-2,5-diclorobenzoico (nombre común chloramben).

10 O. herbicidas de anilida tales como N-butoximetil-alfa-cloro-2',6'-dietilacetanilida (nombre común butachlor)- el correspondiente compuesto N-metoxi (nombre común alachlor), el correspondiente compuesto N-iso-propilo (nombre común propachlor) y 3',4'-dicloropropionanilida (nombre común propanil);

15 P. herbicidas de dihalobenzonitrilo tales como 2,6-diclorobenzonitrilo (nombre común dichlobenil), 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo (nombre común bromoxynil) y 3,5-diyodo-4-hidroxibenzonitrilo (nombre común ioxinil).

20 Q. herbicidas haloalcanoicos tales como ácido 2,2-dicloropropiónico (nombre común dalapon), ácido tricloroacético (nombre común TCA) y sales de los mismos;

25 R. herbicidas de difeniléter tales como 4-nitrofenil-2-nitro-4-trifluormetilfeniléter (nombre común fluorodifen), 5-(2,4-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de metilo (nombre común bifenox), ácido 2-nitro-5-(2-cloro-4-trifluormetilfenoxi)benzoico y 2-cloro-4-trifluormetilfenil-3-etoxi-4-nitrofeniléter; y

S. herbicidas miscelaneos que incluyen N,N-dimetildifenilacetamida (nombre común diphenamid), ácido N-(1-naftil)ftalámico (nombre común naptalam) y 3-amino-1,2,4-triazol.

Ejemplos de herbicidas de contacto útiles incluyen:

- 5 T. herbicidas de bupiridilio tales como aquellos en donde el ingrediente activo es el ión 1,1'-dimetil-4,4'-dipiridilio (nombre común paraquat) y aquellos en donde el ingrediente activo es el ión 1,1'-etilen-2,2'-dipiridilio (nombre común diquat);
- U. herbicidas de organoarsénico tal como metanoarsonato monosódico (nombre común MSMA); y
- 10 V. herbicidas de ácido amino tales como N-(fosfonometil)glicina (nombre común glyphosate) y sus sales y ésteres.

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

EJEMPLO 1

15 Preparación de 2- $\left\{4-\sqrt{N}$ -metil-N-(5-cloro-2-benzotiazolil)amino $\right\}$ fenoxi } propionato de metilo (2)

a) 2,5-diclorobenzotiazol

20 Se añaden 10 g de 5-cloro-2-mercaptobenzotiazol a 50 ml de cloruro de sulfurilo y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. El exceso de cloruro de sulfurilo en la mezcla se destruye por adición de agua y la mezcla acuosa se extracta con diclorometano. El extracto orgánico se lava con agua, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se pasa a través de una columna corta de gel de sílice. El disolvente se retira por destilación

25 bajo presión reducida para dar 10 g de 2,5-diclorobenzotiazol como cristales de color amarillo pálido, p.f. 70°C.

b) 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(5-cloro-2-benzotiazolil)amino } fenol

Se añaden 5 g de 2,5-diclorobenzotiazol y 4,7 g de 4-(N-

metilamino)fenol a una mezcla de agua/acetonitrilo 1:1 y la mezcla se calienta bajo reflujo durante 24 horas. Después de enfriar, el sólido se recoge por filtración y se recristaliza en agua/acetonitrilo para dar 5 g de 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(5-cloro-2-benzotiazolil)amino $\sqrt{}$ fenol como cristales incoloros, p.f. 238-240°C.

c) 2- 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(5-cloro-2-benzotiazolil)-amino $\sqrt{}$ fenoxi - propionato (2)

Una mezcla de 2 g de 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(5-cloro-2-benzotiazolil)-amino $\sqrt{}$ fenol, 1,16 g de 2-bromopropionato de metilo, 1,05 g de carbonato potásico y dimetilformamida, se calienta a una temperatura de 100°C durante 1 hora con agitación vigorosa. Después de enfriar, la mezcla se vierte en agua y la mezcla acuosa se extrae con diclorometano. El extracto orgánico se lava con agua, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se retira por destilación bajo presión reducida. El residuo se recristaliza en metanol para dar 1,55 g de 2- 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(5-cloro-2-benzotiazolil)amino $\sqrt{}$ fenoxi)propionato de metilo como cristales incoloros, p.f. 120°C.

#### EJEMPLO 2

Los compuestos nos. 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 (véase Tabla 1) se preparan siguiendo esencialmente el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1. El espectro rpm de cada uno de los compuestos está de acuerdo con la estructura asignada y en el ejemplo 16, Tabla 5, se ofrecen los detalles de los espectros de los compuestos o el punto de ebullición o de fusión de los compuestos.

#### EJEMPLO 3

Preparación de 2- 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-bencimidazolil)-amino $\sqrt{}$ fenoxi propionato de metilo (13)

a) Benzimidazolin-2-ona

Se calienta una mezcla de 15 g de o-fenilendiamina y 50 g de urea a una temperatura de 170°C durante un periodo de 45 minutos. El producto sólido se lava con agua y se  
5 recristaliza en etanol para dar 16,3 g de bencimidazolin-2-ona como cristales incoloros, p.f. mayor de 260°C.

b) 2-clorobencimidazol

Se añaden 13 g de bencimidazolin-2-ona a cloruro de fosforilo y la mezcla se calienta bajo reflujo durante un periodo de 3,5 horas. El exceso de cloruro de fosforilo se  
10 separa por destilación y el residuo se trata con agua. La solución ácida se enfría, se filtra y se basifica por adición de hidróxido amónico diluido. El sólido se recoge y se recristaliza en etanol acuoso para dar 11,5 g de 2-clorobencimidazol como agujas incoloras, p.f. 214°C.

c) 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-bencimidazolil)amino/phenol

Una mezcla de 1 g de 2-clorobencimidazol, 1,13 g de 4-(N-metilamino)phenol y acetonitrilo/agua (1:1), se calienta bajo reflujo durante un periodo de 5 horas. La mezcla se  
20 concentra, se gasifica con hidróxido amónico diluido y el sólido se recoge. El producto se recristaliza en etanol para dar 0,92 g de 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-bencimidazolil)amino/phenol como cristales incoloros, p.f. superior a 260°C.

d) 2- 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-bencimidazolil)amino/phenoxi propionato de metilo (13)

Una mezcla de 1,14 g de 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-bencimidazolil)amino/phenol, 0,80 g de 2-bromopropionato de metilo, 0,72 g de carbonato potásico anhidro y 25 ml de dimetilformamida, se calienta durante 4 horas a una temperatura de 100°C  
30 con agitación vigorosa. Después de enfriar, la mezcla se vierte en agua y la solución acuosa se extracta con diclo-

rometano. El extracto orgánico se lava con agua, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se retira por destilación bajo presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía sobre gel de sílice con elución con diclorometano para dar 1 g de 2- 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-bencimidazolil)amino/fenoxi propionato de metilo como un aceite incoloro. El espectro rpm del compuesto está de acuerdo con la estructura asignada (CDCl<sub>3</sub>; cambio químico  $\delta$  ppm): 1,50, d, 3H; 3,35, s, 3H; 3,70, s, 3H; 4,60, q, 1H; 6,50 - 7,60, m, 9H.

EJEMPLO 4

Los compuestos nos. 15 y 16 (véase Tabla 1) se preparan siguiendo esencialmente el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 3. El espectro rpm de cada compuesto está de acuerdo con la estructura asignada y los detalles de los espectros se ofrecen en el ejemplo 16, Tabla 5.

EJEMPLO 5

Preparación de 2- 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(1-metil-2-bencimidazolil)amino/  
fenoxi propionato de metilo (14)

Una mezcla de 0,66 g de 2- 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-bencimidazolil)amino/fenoxi propionato de metilo y 25 ml de dimetilformamida, se trata con 0,11 g de hidruro sódico. Se añaden 0,3 g de yoduro de metilo y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante un periodo de 30 minutos. Se añade agua a la mezcla y la solución acuosa se extrae con éter dietílico. El extracto orgánico se lava con agua se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se separa por destilación bajo presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía sobre gel de sílice con elución con diclorometano para dar 0,50 g de 2- 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-bencimidazolil)amino/fenoxi propionato de metilo como un aceite de color amarillo pálido. El espectro

rpm del producto está de acuerdo con la estructura asignada (CDCl<sub>3</sub>; cambio químico  $\int$  ppm):  
1,50, d, 3H; 3,10, s, 3H; 3,35, s, 3H; 3,70, s, 3H; 4,60, q, 1H; 6,50-7,60, m, 8H.

5

EJEMPLO 6

El compuesto no. 17 (véase tabla 1) se prepara siguiendo esencialmente el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 5. El espectro rpm del compuesto está de acuerdo con la estructura asignada y los detalles del espectro se ofrecen en el ejemplo 16, Tabla 5.

10

EJEMPLO 7

Preparación de 2- 4- $\int$ N-metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino7-fenoxi propionato de etilo (18)

a) 4- $\int$ N-metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino7fenol

15

20

25

30

Se calienta a reflujo una solución de la sal sulfato de 2,76 g (0,008 moles) de 4-(N-metilamino)fenol en 25 ml de metiletilcetona conteniendo 1,1 g (0,008 moles) de carbonato potásico puro y se añade entonces gota a gota, durante 2 horas, una solución de 3 g (0,016 moles) de 2,5 diclorobenzoxazol en 25 ml de metiletilcetona. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 1 hora más, se deja durante la noche, se agita entonces a temperatura ambiente durante 8 horas más. El disolvente se evapora entonces dejando un sólido blanco. Este se trata con una mezcla de 25 ml de agua y 25 ml de solución acuosa saturada de carbonato sódico. El sólido se recoge, se lava con agua, se seca por succión y se recristaliza tres veces en tolueno hirviendo. Rendimiento 1,4 g; p.f. 216-217°C; los espectros IR y RPM así como el análisis están de acuerdo con la estructura asignada.

b) 2- $\left\{4-\text{N-metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino}\right\}$ fenoxi $\left\{\right.$ propionato de etilo (18)

Se mezcla en 5 ml de metiletilcetona y se calienta bajo reflujo durante 6 horas, 0,7 g de 4- $\text{N-metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino}$ fenol (0,00255 moles, preparado como anteriormente), 0,46 g (0,00255 moles) de 2-bromopropionato de etilo y 0,35 g (0,00255 moles) de carbonato potásico. El disolvente se evapora entonces, se recibe el residuo en 25 ml de agua y se extracta dos veces con 25 ml de éter dietílico. Se obtiene un residuo oleoso que se purifica por cromatografía de capa fina preparativa sobre gel de sílice, empleando como eluyente tolueno/éter dietílico. Rendimiento, 0,75 g; p.f. 68-68,6°C; los espectros IR y RPM y el análisis están de acuerdo con la estructura asignada.

#### EJEMPLO 8

Los compuestos Nos. 10 a 12 inclusive, 19 a 27 inclusive, 29 a 35 inclusive, 38 a 47 inclusive y 49 (véase Tablas 1, 3) se preparan siguiendo esencialmente el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 7. Los espectros IR y RPM y el análisis de cada compuesto están de acuerdo con la estructura asignada.

#### EJEMPLO 9

Preparación de ácido 2- $\left\{4-\text{N-metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino}\right\}$ fenoxi $\left\{\right.$ propiónico (28)

Se suspenden 10 g de 2- $\left\{4-\text{N-metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino}\right\}$ fenoxi $\left\{\right.$ propionato de etilo (véase ejemplo 7) en 50 ml de alcohol isopropílico y se añade, en un periodo de 45 minutos, una solución de 1,12 g de hidróxido sódico en 50 ml de agua. Se añaden 60 ml más de alcohol isopropílico y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante un periodo de 48 horas.

El alcohol se separa por destilación bajo presión reducida, se disuelve el residuo en agua y la solución acuosa se acidifica a pH 4 por adición de ácido clorhídrico acuoso 2M. El precipitado se recoge por filtración, se seca y se recristaliza en acetato de etilo para dar el compuesto del título (5,83 g; 63%) p.f. 152-154°C. El espectro RPM del compuesto está de acuerdo con la estructura asignada.

EJEMPLO 10

Preparación de 2-4-(N-metil-N-(6-bromo-2-benzoxazolil)amino)-7-fenoxi propionato de etilo (36)

a) 2-(metiltio)benzoxazol

Se añaden lentamente, con agitación, 6 g (0,04 moles) de 2-mercaptobenzoxazol a una solución de metóxido sódico preparado por adición de 1 g de sodio a 150 ml de metanol anhidro. Se añaden 5 ml de yoduro de metilo y la mezcla se agita a una temperatura de 50°C durante un periodo de 3 horas y se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente. El metanol se separa por destilación bajo presión reducida y el residuo sólido se tritura con agua de hielo y el material insoluble se recoge por filtración. El sólido se disuelve en cloroformo, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se retira para dar 5,8 g de 2-(metiltio)benzoxazol como un aceite marrón.

b) 6-bromo-2-(metiltio)benzoxazol

Se disuelven 5,8 g de 2-(metiltio)benzoxazol (véase a) anteriormente) en 75 ml de cloroformo y se añade gota a gota, con agitación, en un periodo de 45 minutos; una solución de 6 g de bromo en 30 ml de cloroformo. La mezcla se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente y el disolvente se separa por destilación bajo presión reducida para dar un

aceite de color marrón. El aceite se lava con metabisulfito sódico acuoso y se cristaliza en etanol/agua para dar el compuesto del título en forma de plaquetas de color rosa (2 g), p.f. 95-96°.

5 c) 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(6-bromo-2-benzoxazolil)amino/fenol

Se prepara una mezcla íntima de 7,3 g (0,04 moles) de acetato de 4-(N-metilamino)fenol y 6 g (0,025 moles) de 6-bromo-2-(metiltio)benzoxazol y se calienta en un baño de aceite a una temperatura de 180°C. La mezcla se calienta a esta temperatura durante un periodo de 4 horas, en cuyo tiempo se destila ácido acético de la mezcla y se desprende metilmercaptán el cual se atrapa en hidróxido sódico acuoso. La mezcla se enfría para formar un sólido y el sólido se extracta con tolueno caliente (4 x 100 ml). La solución de tolueno se filtra en caliente y el disolvente se retira por destilación para dar un sólido de color marrón. El sólido se recristaliza en tolueno para dar el compuesto del título como un sólido de color gris (3,5 g), p.f. 195°C.

20 d) 2- 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(6-bromo-2-benzoxazolil)amino/fenoxi propionato de etilo (36)

Se calienta bajo reflujo, con agitación, durante un periodo de 3 horas, 0,6 g (0,002 moles) de 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(6-bromo-2-benzoxazolil)amino/fenol, 0,4 g (0,002 moles) de 2-bromopropionato de etilo, 0,3 g (0,002 moles) de carbonato potásico anhidro y 6 ml de metiletilcetona. La cromatografía de capa fina indica que la reacción no se había terminado y, por tanto, se añadió más carbonato potásico anhidro (0,15 g) y metiletilcetona y la mezcla fue calentada bajo reflujo durante un periodo adicional de 3 horas. El disolvente se retira por destilación bajo presión reducida, se añaden 50 ml de agua al residuo y la mezcla acuosa se extracta con éter dietílico (3 x 30 ml). Los extractos combinados se lavan con salmuera,

se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se evapora para dejar un aceite color rojo oscuro. El aceite se calienta a una temperatura de 100°C a una presión de 0,1 mm de mercurio durante un periodo de 2 horas para separar 2-bromopropionato de etilo residual y el residuo se recristaliza en hexano-ciclohexano para dar el compuesto del título como un sólido blanco (0,45 g), p.f. 91-92°C.

EJEMPLO 11

Preparación de 2-4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(5-trifluormetil-2-benzoxazolil)-amino/fenoxi propionato de etilo (37)

a) 2-nitro-4-trifluormetilfenol

Se añaden en porciones, durante un periodo de 24 horas, 48 g de hidróxido sódico en polvo a una solución agitada de 90 g de 4-cloro-3-nitrobenzotrifluoruro en 120 ml de dimetilsulfóxido. Después de agitar la mezcla fuertemente durante otro día más, se añaden 4,8 g de hidróxido sódico en polvo y se continua la agitación durante 8 horas más. La mezcla se vierte en 1 litro de agua fría y se extracta con éter dietílico. La fase acuosa se acidifica con ácido clorhídrico concentrado, se extracta con éter dietílico y la fase etérea se lava con salmuera. La solución etérea lavada se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se evapora para dar 50 g del compuesto del título en forma de un aceite de color marrón.

b) 2-amino-4-trifluormetilfenol.

Se añaden 97 g (0,5 moles) de ditionito sódico en porciones, durante un periodo de 6 horas, a una solución de 31 g (0,15 moles) de 2-nitro-4-trifluormetilfenol en una mezcla de 120 ml de etanol y 90 ml de agua, calentándose la solución, con agitación, a una temperatura de 55°C durante la adición.

La mezcla se filtra, se retiene el filtrado y el sólido recogido se tritura con etanol y se vuelve a filtrar. El disolvente se separa de los filtrados combinados por destilación bajo presión reducida para dar un sólido amarillo.

5 El sólido se disuelve en agua, se extrae la solución acuosa con éter dietílico (4 x 100 ml) y las fases etéreas combinadas se lavan con salmuera. La fase etérea se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se evapora para dar un sólido amarillo que se recristaliza en éter de petróleo (700 ml, p.e. 100-120°C) para dar el compuesto del título como un sólido de color amarillo pálido (10,6 g).

c) 2-mercapto-5-trifluormetilbenzoxazol.

Una mezcla de 8,85 g (0,05 moles) de 2-amino-4-trifluormetilfenol, 8,8 g (0,055 moles) de etilxantato de potasio y etanol, se calienta bajo suave reflujo durante un periodo de 24 horas. Después de enfriar, la mezcla se filtra y el filtrado se destila bajo presión reducida para separar el disolvente y para dar un sólido de color naranja. El sólido se disuelve en agua, se extrae la solución acuosa con acetato de etilo y la fase orgánica se evapora para dar un sólido de color rojo. El sólido se tritura con éter de petróleo hirviendo (p.e. 100-120°C) y el material insoluble se recoge por filtración para dar el compuesto del título (3,5 g).

25 d) 2-(metilmercapto)-5-trifluormetilbenzoxazol

Se añaden lentamente 8,8 g (0,04 moles) de 2-mercapto-5-trifluormetilbenzoxazol a una solución agitada de 1 g (0,43 moles) de sodio en 150 ml de metanol anhidro. A la solución agitada se añaden 5 ml de yoduro de metilo en un periodo de 5 minutos. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante un periodo de 3 horas y se deja entonces re-

posar durante la noche. La mezcla se filtra y el disolvente se evapora para dar un sólido de color naranja. El sólido se recristaliza en etanol/agua para dar el compuesto del título como un sólido amarillo (2,3 g).

5 e) 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(5-trifluormetil-2-benzoxazolil)amino $\sqrt{}$ fenol.

Una mezcla de 2,2 g (0,01 moles) de 2-(metilmercapto)-5-trifluormetilbenzoxazol y 3,7 g (0,2 moles) de acetato de 4-(N-metilamino)fenol, se calienta en un baño de aceite a una temperatura de 200°C durante un periodo de 3 horas. Du-  
10 rante este periodo, se destila ácido acético de la mezcla y se desprende metilmercaptán el cual se atrapa en hidróxi-  
do sódico acuoso. La mezcla de reacción se enfría y el sólido oscuro se tritura con tolueno hirviendo (3 x 100 ml). Los extractos toluénicos se filtran, se combinan y el tolueno  
15 se evapora bajo presión reducida para dar 2 g del compuesto del título como un aceite de color marrón.

f) 2- $\{4-\sqrt{N}$ -metil-N-(5-trifluormetil-2-benzoxazolil)amino $\sqrt{}$ -  
fenoxi $\}$ propionato de etilo (37)

Una mezcla de 1,8 g (0,006 moles) de 4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(5-tri-  
20 fluormetil-2-benzoxazolil)amino $\sqrt{}$ fenol, 1,2 g (0,006 moles) de 2-bromopropionato de etilo, 0,9 g (0,006 moles) de carbonato potásico anhidro y 25 ml de metiletilcetona, se calienta bajo reflujo, con agitación, durante un periodo de 7 horas y se deja entonces reposar a temperatura ambiente  
25 durante un periodo de 48 horas. El disolvente se separa por destilación bajo presión reducida y el residuo se tritura con una mezcla de agua y éter dietílico. Los extractos etéreos combinados (200 ml) se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro y el éter se evapora para  
30 dar un aceite amarillo. El aceite se cromatografía sobre

gel de sílice (eluyente: éter dietílico) para dar el compuesto del título como un aceite amarillo (0,8 g).

EJEMPLO 12

5 4- $\{$ 4- $\int$ N-metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino $\int$ fenoxi $\}$ valerato de etilo (48)

Una mezcla de 1 g (0,0039 moles; véase ejemplo 7 parte a) anteriormente) de 4- $\int$ N-metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)-amino $\int$ fenol, 0,89 g (0,0043 moles) de 4-bromovalerato de etilo, 0,54 g de carbonato potásico anhidro y 15 ml de metilisobutilcetona, se calienta bajo reflujo durante un periodo de 30 horas añadiéndose porciones adicionales (0,05 g) de carbonato potásico anhidro en intervalos de 3 horas. La mezcla de reacción se enfría, se filtra y el filtrado se destila bajo presión reducida para separar el disolvente. El residuo (un aceite de color rojo) se destila bajo presión reducida, p.e. 240-260°C, a 0,04 mm de mercurio, y el destilado se purifica adicionalmente por cromatografía de capa fina preparativa sobre gel de sílice (eluyente: cloroformo/etanol 15:1) para dar 0,47 g del compuesto del título como un aceite de color rojo. Los espectros RPM y de masa del compuesto están de acuerdo con la estructura asignada.

EJEMPLO 13

Preparación de N-etil-2- $\{$ 4- $\int$ N-metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)-amino $\int$ fenoxi $\}$ propionamida (50)

25 a) cloruro de 2- $\{$ 4- $\int$ N-metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino $\int$ fenoxi $\}$ propionilo

Una mezcla de 3 g (0,0087 moles, véase ejemplo 9) de ácido 2- $\{$ 4- $\int$ N-metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino $\int$ fenoxi $\}$ propiónico, 0,76 ml (0,01 moles) de cloruro de tionilo y 25 ml de cloroformo, se calienta bajo reflujo durante un periodo de 3 horas. La mezcla de reacción se enfría y el di-

solvente y exceso de cloruro de tionilo se separan por destilación bajo presión reducida para dar el compuesto del título.

5 b) N-etil-2- $\{4-\sqrt{N}$ -metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino/fenoxi $\}$  propionamida (50)

Una mezcla de 0,46 g de etilamina acuosa al 70 % y 5 ml de diclorometano se enfría, con agitación, en un baño de hielo. Se añade una solución del cloruro de ácido (1,05 g; preparado como se ha descrito en la parte a) anteriormente) en 5 ml  
10 de diclorometano y la mezcla se agita durante 7 horas y se deja entonces reposar durante la noche. Después de este tiempo, la cromatografía de capa fina indica que la reacción no se había completado y, por tanto, se añadió otra porción de etilamina acuosa al 70 % y la mezcla fue calentada bajo re-  
15 flujo durante un periodo de 3 horas. La mezcla se deja enfriar, se completa a 30 ml con diclorometano y se lava con agua (4 x 20 ml). La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se retira por evaporación. El residuo sólido se purifica por cromatografía de capa fina preparativa sobre gel de sílice (eluyente: diclorometano/  
20 alcohol isopropílico 20:1) para dar 0,74 g del compuesto del título, p.f. 141-142°C. El espectro RPM del compuesto está de acuerdo con la estructura asignada.

EJEMPLO 14

25 N,N-dietil-2- $\{4-\sqrt{N}$ -metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino/fenoxi $\}$  propionamida (51)

Este compuesto se prepara a partir de dietilamina y cloruro de 2- $\{4-\sqrt{N}$ -metil-N-(5-cloro-2-benzoxazolil)amino/fe-  
30 noxi $\}$  propionilo siguiendo esencialmente el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 13. El espectro RPM del producto está de acuerdo con la estructura asignada (cambio químico  $\delta$  ppm):

0,9-1,4, 2xt, 6 H; 1,4-1,7, d, 3H; 3,2-3,8, 2xt + 3,44, s, 7H;  
4,7-5,0, q, 1H; 6,7-7,3, m, 7H.

EJEMPLO 15

Preparación de 2- $\{$ 4- $\overline{N}$ -metil-N-(5-nitro-2-tiazolil)amino $\}$ fenoxi $\}$   
propionato de metilo (52)

a) 4- $\overline{N}$ -metil-N-(5-nitro-2-tiazolil)amino $\}$ fenol

Una mezcla de 4,18 g de 2-bromo-5-nitrotiazol,  
4-(N-metilamino)fenol y 50 ml de agua, se calienta bajo reflujo  
durante un periodo de 18 horas. La solución enfriada se neutra-  
liza con bicarbonato potásico acuoso y se extracta con éter di-  
etílico. El extracto orgánico se seca sobre sulfato de magnesio  
anhidro y el disolvente se retira por destilación bajo presión  
reducida para dar 2,51 g de 4- $\overline{N}$ -metil-N-(5-nitro-2-tiazolil)-  
amino $\}$ fenol como un aceite. El espectro RPM del compuesto está  
de acuerdo con la estructura asignada (CDCl<sub>3</sub>; cambio químico  
ppm): 3,55, s, 3H; 5,85, br.s, 1H; 7,15, m, 4H; 8,20, s, 1H.

b) 2- $\{$ 4- $\overline{N}$ -metil-N-(5-nitro-2-tiazolil)amino $\}$ fenoxi $\}$ propiona-  
to de metilo (52)

Una mezcla de 2,51 g de 4- $\overline{N}$ -metil-N-(5-nitro-2-  
tiazolil)amino $\}$ fenol, 1,67 g de 2-bromopropionato de metilo,  
1,52 g de carbonato potásico anhidro y 50 ml de metiletilceto-  
na, se calienta bajo reflujo durante un periodo de 18 horas.  
La mezcla se enfría, se extracta con diclorometano y el extracto  
orgánico se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolven-  
te se retira por destilación bajo presión reducida para dar  
un aceite de color marrón. El producto en bruto se purifica  
por cromatografía sobre gel de sílice eluyendo con diclorometa-  
no, para dar 1,2 g del producto requerido en forma de un aceite  
incolore. El espectro rpm del producto está de acuerdo con la  
estructura asignada (CDCl<sub>3</sub>; cambio químico  $\delta$  ppm): 1,65, d, 3H;

3,55, s, 3H; 3,85, s, 3H; 4,80, q, 1H; 7,20, m, 4H; 8,20, s, 1H.

EJEMPLO 16

5 Varios compuestos de la invención son aceites y pueden ser identificados por espectroscopía RMP. Por conveniencia, en la Tabla 5 siguiente se ofrecen los datos espectroscópicos RPM o los puntos de fusión (o de ebullición) cuando resulte adecuado.

TABLA 5 Parte A

Compuesto No.	Cambio químico de protones en ppm (CDCl <sub>3</sub> )					
	Grupos arilo	Grupos A, B, D	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Grupo W
3	6.7-7.7, m, 6H	1.1-2.7, 2xt, 6H 3.9-4.6, 2xd, 4H	3.6, s, 3H	1.7, d, 3H	4.9, q, 1H	véase A, B, D
5	6.8-7.7, m, 7H	2.4, s, 3H	3.6, s, 3H	1.7, d, 3H	4.8, q, 1H	1.3, t, 3H 4.3, q, 2H
6	6.8-7.5, m, 6H		3.6, s, 3H	1.7, d, 3H	4.8, q, 1H	1.3, t, 3H 4.3, q, 2H
7	6.8-7.5, m, 7H		3.6, s, 3H	1.7, d, 3H	4.8, q, 1H	1.3, t, 3H 4.3, q, 2H
8	6.8-7.5, m, 6H	2.6, s, 3H	3.6, s, 3H	1.7, d, 3H	4.8, q, 1H	1.3, t, 3H 4.3, q, 2H
15	6.8-7.5, m, 5H 7.8-8.3, m, 2H		3.5, s, 3H	1.7, d, 3H	4.8, q, 1H	3.8, s, 3H
16	6.6-7.5, m, 8H		3.4, s, 3H	1.6, d, 3H	see W	1.3, t, 3H 3.9-4.8, m, 3H
17	6.4-7.7, m, 7H	3.1, s, 3H	3.5, s, 3H	1.6, d, 3H	4.8, q, 1H	1.2, t, 3H 4.3, q, 2H

TABLA 5 Parte B

Compuesto No.	Punto de fusión (ebullición) °C	Compuesto No.	Punto de fusión (ebullición) °C
1	128-130	43	139-140
4	86-88	44	86-88
9	104	45	(190-200/0.03 mm)
10	84-86		
11	169-175	46	99.5-100.5
12	117-121		
19	64.5-66.5	47	91-92
27	(250/0.1 mm)		
32	159-162	49	72-74
33	95-96		
34	111-113		
35	64.5-71.5		
38	92.5-93		
41	69-72		
42	119-122		

EJEMPLO 17

Las formulaciones concentradas de los compuestos de la invención se preparan por:

- 5 a) en el caso de aceites y sólidos cerosos, disolución del compuesto en tolueno conteniendo 7 % v/v de "Teric" N13 ("Teric" es una marca registrada y "Teric" N13 es un producto de etoxilación de nonilfenol, suministrado por ICI Australia Limited) y 3 % v/v de "Kemmat" SC15B ("Kemmat" es una marca registrada y "Kemmat" SC15B es una formulación de dodecibencenosulfonato de calcio); o
- 10 b) en el caso de sólidos cristalinos, adición de 5 partes en

5 peso del compuesto y una parte en peso de "Dyapol" PT ("Dyapol" es una marca registrada y "Dyapol" PT es un agente de suspensión aniónico) a 94 partes en peso de una solución acuosa conteniendo 0,25 % v/v de "Teric" N8 (un producto de etoxilación de nonilfenol) y molturando con

10 bolas la mezcla para producir una solución estable. Los concentrados emulsionables y suspensiones se diluyen entonces con agua para dar una composición acuosa de la concentración requerida, adecuada para utilizarse en la evaluación de la actividad herbicida pre-brote y post-brote de los compuestos de la invención.

EJEMPLO 18

15 La actividad herbicida pre-brote de los compuestos de la invención formulados como se ha descrito en el ejemplo 17, se evalúa por el siguiente procedimiento.

20 Las semillas de las especies del ensayo se siembran en filas de 2 cm de profundidad en tierra contenida en semilleros. Las plantas monocotiledóneas y las dicotiledóneas se siembran en semilleros separados y, después del sembrado, los dos semilleros se pulverizan con la cantidad requerida de una composición de la invención. Se preparan dos semilleros duplicados de la misma manera pero no se pulverizan con la composición de la invención, utilizándose únicamente con fines comparativos. Todos los semilleros se colocan en un invernadero, se riegan ligeramente con una pulverización superficial para iniciar la germinación y se someten entonces a sub-irrigado según se requiera para lograr un crecimiento óptimo. Después de tres semanas, los semilleros se retiran del invernadero y se evalúa visualmente el efecto del tratamiento. Los resultados se ofrecen en la

30 Tabla 6 en donde los daños en las plantas son clasificados en

una escala de 0 a 3, en donde 0 representa un daño de 0 a 25 %, 3 representa una destrucción de 75 a 99 % y 3+ representa una destrucción del 100 %.

5

Un guión (-) significa que no se realizó ningún experimento.

Los nombres de las plantas del ensayo son los siguientes:

10

- Wh Trigo
- Ot Avena silvestre
- Rg Raigrás
- Jm Mijo japonés
- P Guisante
- Ip Ipomea
- Ms Mostaza
- Sf Girasol

15

TABLA 6  
ACTIVIDAD HERBICIDA PRE-BROTE

Compuesto No.	Proporción aplicación (kg/ha)	PLANTA DE ENSAYO							
		Wh	Ot	Rg	Jm	P	Ip	Ms	Sf
1	5.0	1	0	3+	3	0	0	0	0
1	1.0	0	0	3	3	0	0	0	0
2	5.0	2	1	3+	3+	0	0	0	0
2	1.0	0	0	2	3+	0	0	0	0
2	0.5	0	0	3	3	0	0	0	0
5	5.0	0	0	1	2	0	0	0	0
5	1.5	0	0	1	1	0	0	0	0
6	5.0	0	0	1	3+	0	0	0	0
8	5.0	0	0	3+	2	0	0	0	0
9	5.0	2	2	3+	3+	0	0	0	0
9	1.0	0	0	3	3+	0	0	0	0
9	0.5	0	0	1	1	0	0	0	0

EJEMPLO 19

La actividad herbicida post-brote de los compuestos de la invención, formulados como se ha descrito en el ejemplo 17, se evalúa por el siguiente procedimiento.

5 Las semillas de las especies de ensayo se siembran en filas de 2 cm de profundidad en tierra contenida en semilleros. Las plantas monocotiledoneas y las plantas dicotiledoneas se siembran en semilleros separados por duplicado. Los cuatro semilleros se colocan en un invernadero, se riega ligeramente con una pulverización superficial para iniciar la germinación y luego se efectúa una sub-irrigación, según se requiera, para 10 lograr el crecimiento óptimo de las plantas. Una vez que las plantas habían crecido hasta una altura de 10 a 12,5 cm aproximadamente, se retira del invernadero un semillero de cada una de las plantas monocotiledoneas y dicotiledoneas y se pulveriza con la cantidad requerida de una composición de la invención. Después de pulverizar, los semilleros se retornan al invernadero durante 3 semanas más y se evalúan visualmente los efectos del tratamiento por comparación con los controles sin 15 tratar. Los resultados se ofrecen en la tabla 7 en donde los daños a las plantas se clasifican en una escala de 0 a 3 en donde 0 representa un daño de 0 a 25%, 3 representa una destrucción de 75 a 99% y 3 + representa una destrucción del 100%. 20 Un guión (-) significa que no se realizó ningún experimento.

25 Los nombres de las plantas de ensayo son como sigue:

Wh	Trigo
Ot	Avena silvestre
Rg	Raigras
Jm	Mijo japonés

P Guisantes  
 Ip Ipomea  
 Ms Mostaza  
 Sf Girasol

5

TABLA 7

ACTIVIDAD HERBICIDA POST-BROTE

Compues- to No.	Propor- ción de aplica-  (kg/ha)	PLANTA DE ENSAYO							
		Wh	Ot	Rg	Jm	P	Ip	Ms	Sf
1	5,0	2	0	3+	3+	0	0	0	0
1	1,0	0	0	3	3+	0	0	0	0
1	0,5	0	0	1	3+	0	0	0	0
2	5,0	2	3	3+	3+	0	0	0	0
2	0,5	3	2	3	3+	0	0	0	0
5	5,0	3+	0	3+	3+	0	0	0	0
5	1,5	2	0	3	3+	0	0	0	0
6	5,0	3	3	3	3	0	0	0	0
8	5,0	0	0	2	2	0	0	0	0
9	5,0	3+	3+	3+	3+	0	0	0	0
9	1,0	3+	3+	3+	3+	0	0	0	0
9	0,5	3+	3+	3+	3+	0	0	0	0
50	10,0	0	0	0	1	0	2	3+	0

EJEMPLO 20

Este ejemplo ilustra las propiedades herbicidas de los compuestos usados en el proceso de la invención. Cada compuesto se formula para su ensayo mezclando una cantidad adecuada del mismo con 5 ml de una emulsión preparada diluyendo 160 ml de una solución que contiene 21,8 g por litro de Span 80 y 78,2 g por litro de Tween 20 en metilciclohexanona a 500 ml con agua. Span 80 es una marca registrada para un agente de superficie activa que comprende monolaurato de sorbitan. Tween 20 es una marca registrada para un agente de superficie activa que comprende un condensado de 20 proporciones molares de óxido de etileno con monooleato de sorbitan. La mezcla del compuesto y la emulsión se sacude con perlas de cristal y se diluye a 40 ml con agua.

Las composiciones de pulverización así preparadas se pulverizan sobre plantas jóvenes en tiestos (ensayo post-brote) de las especies indicadas en la siguiente tabla 8, en una proporción equivalente a 1.000 litros por hectarea. Los daños en las plantas se evalúan 14 días después de la pulverización por comparación con plantas sin tratar, sobre una escala de 0 a 5 en donde 0 representa una destrucción de 0 a 20% y 5 representa una destrucción del 100%. En un ensayo de la actividad herbicida pre-brote, se colocan semillas de la especie de ensayo sobre la superficie de semilleros fibrosos de tierra y se pulveriza con las composiciones en una proporción de 1.000 litros por hectarea. Las semillas se cubren luego con más tierra. Tres semanas después de la pulverización, se comparan las germinaciones de los semilleros pulverizados con las germinaciones de los semilleros sin pulverizar que sirven de control, clasificándose los daños sobre la misma escala de 0 a 5. Los resulta

dos se ofrecen en la siguiente tabla 8. Un guión (-) significa que no se realizó ensayo alguno.

Los nombres de las plantas de ensayo son como sigue:

5	Sb	Remolacha azucarera
	Rp	Colza
	Ct	Algodón
	Sy	Soja
	Mz	Maiz
	Mw	Trigo de invierno
10	Rc	Arroz
	Sn	<u>Senecio vulgaris</u>
	Ip	<u>Ipomea purpurea</u>
	Am	<u>Amaranthus retroflexus</u>
	Pi	<u>Polygonum aviculare</u>
15	Ca	<u>Chenopodium album</u>
	Po	<u>Portulaca oleracea</u>
	Xa	<u>Xanthium pensylvanicum</u>
	Ab	<u>Abutilon theophrasti</u>
	Cv	<u>Convolvulus arvensis</u>
20	Ot	Avenas cultivadas y avenas silvestres ( <u>Avena fatua</u> ) Las avenas silvestres se usan en el ensayo post-brote y las cultivadas en el ensayo pre-brote.
25	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>
30	Ag	<u>Agropyron repens</u>
	Cn	<u>Cyperus rotundus</u>

TABLA 8 - Parte A

Com- puesto No.	Método y pro- porción de aplicación (kg/ha)		PLANTA DE ENSAYO											
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca
2	PRE	0.2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	-
2	POST	0.2	0	0	0	0	4	4	2	0	0	0	0	0
2	POST	0.05	0	0	0	0	1	4	0	0	0	0	0	0
5	PRE	2.0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0
5	POST	2.0	0	0	0	0	5	3	2	0	0	0	0	1
6	PRE	2.0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0
6	POST	2.0	0	0	0	0	4	2	0	1	0	1	0	0
7	PRE	2.0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	POST	2.0	0	0	0	0	2	0	0	1	0	2	0	1
9	PRE	2.0	0	0	0	0	5	5	3	0	0	1	0	3
9	POST	2.0	1	0	0	0	4	4	2	1	1	-	0	1
10	PRE	2.0	0	0	0	0	5	5	4	0	2	0	0	1
10	PRE	0.5	0	0	0	0	3	4	3	0	1	1	0	0
10	PRE	0.2	0	0	0	0	3	2	2	0	0	0	0	0
10	POST	2.0	0	0	0	2	5	4	4	0	0	2	0	0
10	POST	0.5	0	0	0	2	4	4	2	0	0	0	0	0
10	POST	0.2	0	0	0	0	4	3	0	0	0	-	0	-
11	PRE	2.0	0	0	0	0	4	4	4	0	0	3	1	2
11	PRE	0.5	0	1	0	0	3	3	2	-	0	2	0	1
11	POST	2.0	0	2	0	2	5	4	4	0	0	0	1	-
11	POST	0.5	0	0	0	0	4	4	3	0	0	1	0	-

TABLA 8 Parte A Cont.

Cuenta No.	Método y proporción de aplicación (kg/ha)		PLANTA DE ENSAYO											
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca
12	PRE	2.0	0	0	0	0	1	0	2	1	0	0	0	0
12	POST	2.0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
13	PRE	2.0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	-
14	PRE	0.5	0	0	0	0	0	0	0	3	0	2	0	-
15	PRE	1.5	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0	-
16	PRE	2.0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1	-
17	POST	2.0	3	0	0	0	0	0	0	-	0	2	0	1
18	PRE	5.0	0	0	0	0	2	4	5	5	0	0	0	0
18	PRE	1.0	0	0	0	0	4	5	5	0	0	0	0	0
18	PRE	0.2	0	0	0	0	3	4	5	0	0	0	0	0
18	PRE	0.1	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	-	0
18	PRE	0.05	0	0	0	1	1	3	4	0	0	1	0	0
18	POST	5.0	1	2	1	3	5	4	4	1	0	3	3	1
18	POST	1.0	0	0	0	0	5	4	4	1	0	0	1	0
18	POST	0.2	0	0	0	0	5	4	2	0	0	0	0	0
18	POST	0.1	0	0	0	0	-	4	4	0	0	0	0	3
18	POST	0.05	0	-	0	0	5	4	3	0	0	0	0	0
29	PRE	5.0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	-
29	POST	5.0	1	0	0	0	0	0	0	3	0	4	3	3
30	PRE	5.0	1	0	0	1	4	4	5	3	2	0	0	-
30	POST	5.0	1	0	0	3	5	4	4	0	0	3	3	3
31	PRE	0.04	1	0	0	1	0	0	0	0	1	-	-	-
31	POST	0.04	0	0	0	0	5	4	2	2	0	0	-	0

TABLA 8 Parte A (Cont.)

Compuesto No.	Método y proporción de aplicación (kg/ha)		PLANTA DE ENSAYO											
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca
32	PRE	5.0	1	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0
32	POST	5.0	1	1	1	1	4	0	0	2	0	2	2	2
34	PRE	2.0	1	0	-	0	1	4	3	0	0	0	0	0
34	PRE	0.1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0
34	POST	2.0	0	1	0	1	4	4	2	0	0	-	1	-
34	POST	0.1	1	0	0	0	-	1	0	1	0	0	0	4
36	PRE	0.04	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
36	POST	0.04	0	0	0	0	4	3	0	2	0	3	-	3
37	PRE	2.0	0	0	0	0	4	4	5	-	0	1	0	0
37	PRE	0.5	0	0	0	0	0	3	2	0	1	-	0	0
37	POST	2.0	0	1	3	2	4	4	2	3	0	-	3	-
37	POST	0.5	0	0	2	0	4	3	1	2	0	-	0	-
38	PRE	0.1	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	-	0
38	POST	0.1	0	1	2	0	5	4	1	4	1	3	0	0
39	PRE	2.0	0	0	0	0	5	3	3	0	0	0	0	0
39	PRE	0.5	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	-	0
39	POST	2.0	0	1	0	2	5	3	3	0	0	2	0	2
39	POST	0.5	0	0	1	0	4	3	3	0	0	3	0	0
41	PRE	0.2	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	-
41	POST	0.2	0	0	0	0	5	3	0	0	0	0	0	1



TABLA 8 Parte B (cont.)

Com- pues- to No.	Método y pro- porción de aplicación  (kg/ha)		PLANTA DE ENSAYO											
			Po	Xa	Ab	Cv	Ot	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn
14	PRE	0.5	0	0	0	-	0	0	0	0	2	0	0	0
15	PRE	1.5	1	1	1	-	0	2	0	0	0	1	0	1
16	PRE	2.0	0	2	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
17	POST	2.0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	1	0	0
18	PRE	5.0	0	0	0	-	4	5	5	5	5	5	1	0
18	PRE	1.0	0	0	0	0	4	5	5	5	5	4	0	0
18	PRE	0.2	0	0	0	0	2	4	4	4	2	2	0	0
18	PRE	0.1	0	0	0	-	1	3	0	4	2	-	0	0
18	PRE	0.05	0	0	0	-	0	1	0	4	3	0	0	0
18	POST	5.0	2	3	0	0	5	5	4	5	5	5	4	0
18	POST	1.0	0	0	0	0	5	5	4	5	5	5	4	0
18	POST	0.2	0	0	0	0	4	4	2	5	4	5	3	0
18	POST	0.1	0	0	0	0	4	5	0	5	4	5	2	0
18	POST	0.05	0	0	0	0	4	4	0	4	3	-	2	0
29	PRE	5.0	0	0	0	-	0	2	0	0	1	0	2	0
29	POST	5.0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
30	PRE	5.0	0	0	0	-	2	4	0	4	5	4	5	0
30	POST	5.0	1	0	0	0	0	0	0	1	4	4	4	0
31	PRE	0.04	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
31	POST	0.04	1	0	2	0	2	2	0	5	1	4	0	0
32	PRE	5.0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	-	0	-
32	POST	5.0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
34	PRE	2.0	0	0	2	-	2	4	0	4	3	4	0	0
34	PRE	0.1	0	0	0	-	0	1	0	0	0	-	1	-

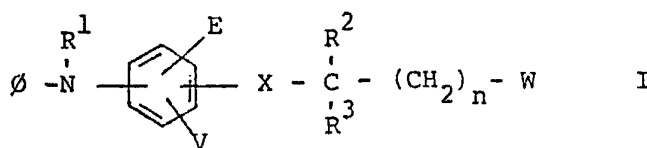
TABLA 8 Parte B (Cont.)

Com- puesto No	Método y proporción de aplica- cion (kg/ha)	PLANTA DE ENSAYO												
		Po	Xa	Ab	Cv	Ot	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn	
34	POST 2.0	0	0	0	0	4	5	0	4	5	5	2	0	
34	POST 0.1	2	0	0	2	0	4	0	4	4	4	0	0	
36	PRE 0.04	0	1	0	-	0	0	1	0	0	0	0	0	
36	POST 0.04	3	2	1	2	3	1	0	4	3	4	0	0	
37	PRE 2.0	2	0	0	-	3	5	0	5	5	5	4	5	
37	PRE 0.5	0	0	0	-	1	3	0	4	1	3	0	0	
37	POST 2.0	1	0	1	0	4	4	3	5	5	5	3	1	
37	POST 0.5	1	0	0	0	4	4	0	4	4	4	3	0	
38	PRE 0.1	0	0	0	-	2	0	0	0	0	-	0	0	
38	POST 0.1	0	1	0	0	3	5	0	4	5	5	1	0	
39	PRE 2.0	0	0	0	-	2	5	0	5	5	0	4	0	
39	PRE 0.5	0	0	0	-	0	2	0	0	0	0	0	0	
39	POST 2.0	0	0	0	0	4	4	0	4	4	5	2	2	
39	POST 0.5	0	0	0	0	4	4	0	4	4	4	2	0	
41	PRE 0.2	1	0	0	-	1	0	0	4	2	2	0	0	
41	POST 0.2	0	0	0	0	1	0	0	4	4	4	2	0	

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.

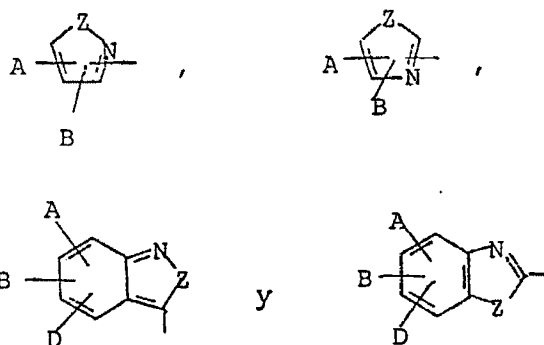
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar nuevos derivados de arilamina, de fórmula I:



5 o una sal de los mismos, en donde:

∅ se elige entre:



10 en donde Z se elige entre O, S, NH y N-alquilo C<sub>1-6</sub>,  
 A, B, D, E y V se eligen independientemente entre hidrógeno,  
 halógeno, nitro, ciano, tiociano, amino, alquilamino C<sub>1-6</sub>, di(al-  
 quil C<sub>1-6</sub>)amino, alquilo C<sub>1-6</sub>, haloalquilo C<sub>1-6</sub>, alqueno C<sub>2-6</sub>,  
 cicloalquilo C<sub>3-7</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, haloalcoxi C<sub>1-6</sub>, alquiltio C<sub>1-6</sub>,  
 alquilsulfinilo C<sub>1-6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1-6</sub>, haloalquilsulfinilo  
 15 C<sub>1-6</sub>, haloalquilsulfonilo C<sub>1-6</sub>, sulfo, alcoxisulfonilo C<sub>1-6</sub>,  
 sulfamoilo, N-(alquil C<sub>1-6</sub>)sulfamoilo, N,N-di(alquil C<sub>1-6</sub>)sul-  
 famoilo, carboxi, (alcoxi C<sub>1-6</sub>)carbonilo, carbamoilo, N-(al-  
 quil C<sub>1-6</sub>)carbamoilo, N,N-di(alquil C<sub>1-6</sub>)carbamoilo, fenilo,  
 fenoxi, feniltio y entre los grupos fenilo sustituido, fenoxi  
 20 sustituido y feniltiosustituido en donde, en cada grupo, el anillo  
 fenilo está sustituido con 1 a 3 sustituyentes elegidos entre

halógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$ , alcoxi  $C_{1-6}$ , nitro y ciano;

5  $R^1$  se elige entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-10}$ , alquenilo  $C_{2-10}$ , alcoxialquilo  $C_{2-10}$ , haloalquilo  $C_{1-10}$ , formilo, alcanilo  $C_{2-10}$ , fenilo, bencilo, benzoilo y los grupos fenilo, bencilo y benzoilo en donde, en cada grupo, el anillo fenilo está sustituido con uno o dos sustituyentes elegidos entre halógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$ , alcoxi  $C_{1-6}$ , nitro y ciano;

10  $R^2$  se elige entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , alquenilo  $C_{2-6}$ , alcoxialquilo  $C_{2-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$ , acetilo, propionilo y alcoxicarbonilo  $C_{2-6}$ ;

15  $R^3$  se elige entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , alquenilo  $C_{2-6}$ , alcoxialquilo  $C_{2-6}$  y haloalquilo  $C_{1-4}$ , o bien  $R^2$  y  $R^3$  pueden formar conjuntamente un grupo metileno, etilideno, propilideno o isopropilideno;

20 W se elige entre ciano, tiocarbamoilo,  $\overset{O}{\parallel}C-G$  y  $CH_2Y$  en donde G se elige entre hidroxilo, mercapto, alcoxi  $C_{1-10}$ , haloalcoxi  $C_{1-10}$ , alquenilo  $C_{2-10}$ , alquinoxilo  $C_{2-10}$ , alquiltio  $C_{1-10}$ , alquiltio  $C_{2-10}$ , alquiltio  $C_{2-10}$ , cicloalcoxi  $C_{3-7}$ , cicloalcoxi  $C_{3-7}$  sustituido con uno o dos grupos alquilo  $C_{1-4}$ , fenoxi, feniltio, benciloxi, benciltio, el grupo alcoxi  $C_{1-10}$  sustituido con un sustituyente elegido entre alcoxi  $C_{1-6}$ , amino, amonio, ciano, N-(alquil  $C_{1-6}$ )amino, N,N-di(alquil  $C_{1-6}$ )amino y N,N,N-tri(alquil  $C_{1-6}$ )amónio, los grupos fenoxi, feniltio, benciloxi y benciltio en donde, en cada grupo, el anillo fenilo está sustituido con uno o dos sustituyentes elegidos entre halógeno, nitro, ciano, alquilo  $C_{1-6}$ , haloalquilo  $C_{1-6}$  y alcoxi  $C_{1-6}$ , el grupo OM en donde M es el catión de una base inorgánica u orgánica, el grupo  $-HNSO_2R^4$  en donde  $R^4$  se elige entre alquilo  $C_{1-10}$  y haloalquilo  $C_{1-10}$ , y el grupo  $-NR^5R^6$  en donde  $R^5$  y  $R^6$  se elige independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , fenilo y bencilo, o bien  $R^5$  y  $R^6$  forman conjuntamente un anillo hetero-

