

19



PATENTE DE INVENCION

SC. 1238. DERIVES TRIHALOGENOETHYLENIQUES.

226178

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de nuevos derivados trihalogenoetilénicos".

=====

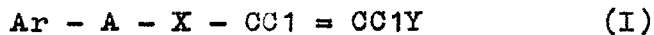
Solicitante : SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE POULENC,  
entidad francesa, residente en 21 Rue  
Jean Goujon, París, Francia.

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de nuevos derivados trihalogenoetilénicos.

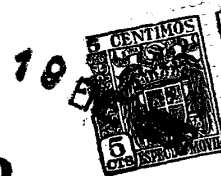
Estos nuevos productos responden a la fórmula

5. general



En esta fórmula, Ar representa un radical arilo eventualmente sustituido, en particular por unos átomos de halógenos, unos radicales alcoilos o alcoiloxi,

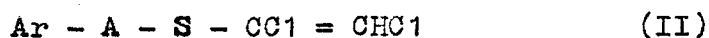
10. o por grupos nitro, A representa una simple unión o



226178

un radical hidrocarbonado alifático saturado divalente que contiene 1 a 3 átomos de carbono, X representa un átomo de azufre o un grupo SO o SO<sub>2</sub> e Y un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo.

15. Estos productos se obtienen, según la invención, por fijación de una molécula de halógeno sobre una molécula de un dicloretileno de la fórmula general:



- después deshalohidratación del compuesto tetrahalogenado obtenido, y si el caso lo requiere, oxidación del sulfuro trihalogenado en sulfóxido o en sulfona.
- 20.

- La adición de halógeno sobre el dicloretileno de la fórmula (II) se efectúa de preferencia a una temperatura comprendida entre -20° y + 20°, por ejemplo, por paso de una corriente de cloro ó vertiendo bromo en una solución de dicloretileno en un disolvente conveniente tal como el cloroformo, el sulfuro de carbono, el ácido acético o el éter. Se utilizan los reactivos en proporciones sensiblemente equimoleculares. La luz solar o artificial favorece muchas veces la reacción, pero su empleo es por lo general inútil.
- 25.
- 30.

- La deshalohidratación del derivado tetrahalogenado se obtiene por reacción de un reactivo básico tal como un hidróxido, un alcoholato o un fenato alcalino, o una base heterocíclica (por ejemplo, la piridina o la piperidina). La reacción puede efectuarse a la temperatura ordinaria/° a una temperatura superior, por reacción del reactivo básico sobre una solución o una suspensión del derivado tetrahalogenado.
- 35.

40. Cuando se quiere obtener el sulfóxido o la

226178

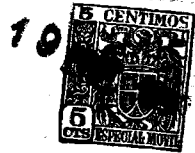


45. sulfona, se somete el sulfuro a una oxidación con ayuda de los cuerpos conocidos para oxidar un sulfuro en sulfóxido o en sulfona, y particularmente el agua oxigenada los peróxidos, las persales, (por ejemplo, los permanganatos alcalinos), los perácidos, etc. Es conveniente efectuar esta oxidación en medio disolvente orgánico, por ejemplo, en acetona o en ácido acético. Si se desea obtener el sulfóxido, se opera de preferencia, con un ligero exceso de agente oxidante, a la temperatura ordinaria; si se desea obtener la sulfona, es preferible utilizar un amplio exceso de agente oxidante y operar a una temperatura más elevada.

55. La preparación de los productos de fórmula (I) puede efectuarse en uno o varios tiempos según se aislen o no los productos intermedios.

60. Los productos de la presente invención, en particular aquellos para los cuales en la fórmula general (I)  $X = SO$  ó  $SO_2$ , poseen propiedades antifungicidas muy notables. Su actividad se manifiesta en relación con diferentes grupos de hongos; los unos son responsables de enfermedades muy extendidas de las plantas cultivadas, estos son por ejemplo Botrytis cinerea, Colletotrichum lindemuthanium (antracnosis de la judia), Venturia inaequalis (manchas del manzano),  
65. Puccinia menthae (tizón de la menta), Plasmopora viticola (mildiu de la vid) . Otros son saprofitas, por ejemplo, Aspergillus niger, Penicillium ansari mofidi. Otros por último, son parásitos humanos, por ejemplo Candida albicans (moniliase). Su eficacia es completamente  
70. comparable, si no superior a la de los fungicidas clá-

226178



sicos, y son, por lo general, poco tóxicos para las plantas a la dosis normal de empleo (250 g. de material activo para 100 litros de agua) y hasta a dosis superiores.

75. Esto es lo que demuestran los ensayos comparativos siguientes que se han realizado utilizando el tricloro-1,1,2 p-clorobencenosulfonilo-2 etileno en forma de un polvo humedecible por pulverización que encierra 25% de producto activo.

80. 1 - Ensayo de tratamiento de la mancha del manzano (Venturia inaequalis).

Se hacen cinco tratamientos de fin de Abril a fin de Junio.

<u>Producto</u>	<u>Dosis</u> (en g. de producto activo por 100 l.)	<u>Coefficiente de eficacia</u> % de los tratamientos	
		<u>sobre hoja</u> (fin Junio)	<u>sobre frutos</u> (Mitad Agosto)
Tricloro-1,1,2 p.cloro-bencenosulfonilo-2-etileno	250	93,8	83,8
Ziramo	175	93,4	92,5
Azufre humedecible	240	92,5	77,8

2 - Ensayo de tratamiento del tizón de la menta (Puccinia menta).

Se han hecho cuatro tratamientos de fin de Mayo a fin de Julio.

<u>Producto</u>	<u>Dosis</u> (en g. de producto activo por 100 l.)	<u>Porcentaje de hojas atacadas</u> (fin de Agosto)
Tricloro-1,1,2 p.cloro-bencenosulfonilo-2-etileno	250	20,5
Ziramo	"	20,5
Zinebo	"	20,9
Captano	"	27,6
Testigo no tratado	0	54,1

10 ENE



997178

3 - Ensayo de tratamiento del mildiu de la vid (Plasmopora viticola).

Se hicieron cinco tratamientos del principio de Junio al final de Julio en una vid de criadero.

<u>Producto</u>	<u>Dosis</u>	<u>Coefficiente de eficacia %</u> (principio agosto)
Tricloro-1,1,2 p.cloro-bencenosulfonilo-2 etileno	250 g. de materia activa para 100 litros.	77
caldo bordelés	a 1% de sulfato de cobre	77,1

4 - Ensayo de la toxicidad de los productos: estudio de la acción sobre el rendimiento de la patata.

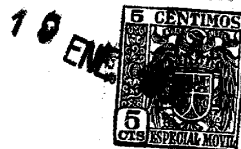
85. Tres aplicaciones de tricloro-1,1,2 p.cloro-bencenosulfonilo-2 etileno a la concentración de 250 g. por 100 l. efectuados de mitad de junio a fin de julio, no han provocado baja alguna de rendimiento mientras que cuatro compuestos cúpricos utilizados a título de comparación disminuirían por término medio en 11,4% el peso de tubérculos cosechados.

90. Los compuestos según la presente invención están dotados igualmente de propiedades insecticidas y acaricidas. Pueden utilizarse en diferentes formas : en polvo, emulsiones o soluciones en medios hidroorgánicos u orgánicos. También se les puede emplear mezclados con productos sinérgicos.

95. La utilización de estos productos como fungicidas, insecticidas y acaricidas, las formas de empleo anteriormente mencionadas y las fórmulas indicadas forman igualmente parte de la presente invención.

100. Los ejemplos siguientes dados a título no limitativo, demuestran el modo en que la invención puede

178



ejecutarse en la práctica.

EJEMPLO 1.

105. A una solución de 71,85 g. de dicloro-1,2 p. clorofenilotio-2 etileno en 500 cm<sup>3</sup> de tetracloruro de carbono, se añade un cristal de iodo y se hace pasar una corriente de cloro manteniendo la temperatura inferior a 5°. Cuando ha terminado la absorción, se deja que vuelva la temperatura ordinaria y se deja en reposo una noche.
110. Se elimina el exceso de cloro con una corriente de nitrógeno, después se concentra a presión reducida (30-40 mm. de mercurio) por calefacción al baño María. El residuo obtenido se cristaliza en éter de petróleo. Está constituido por el tetracloro-1,1,2,2 p. clorofenilotio-2 etano (71 g.) que funde a 40° (cap.).
115. A una solución de 102 g. de este producto en 120 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico, se añade poco a poco, sin exceder la temperatura de 40°, 53 cm<sup>3</sup> de una lejía de potasa 8,2 veces normal. Después de terminada la
120. adición, se agita aún durante media hora, después se deja reposar durante una hora. Se añade entonces un litro de agua. Se separa la capa orgánica y se extrae la capa acuosa con dos veces 150 cm<sup>3</sup> de éter. Las soluciones etéreas se unen a la capa orgánica y se secan
125. en carbonato de potasio. Se elimina el éter y se destila el residuo a presión reducida. Se recoge la fracción (69,6 g.) pasando a 134-135° en 0,8 mm. de mercurio que está constituida por el tricloro-1,1,2 p. clorofenilotio-2 etileno.



226178

130. EJEMPLO 2.

A una solución refrigerada a 10° de 27,4 g. de tricloro-1,1,2 p.clorofenilotio-2 etileno en 62 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añade, manteniendo a esta temperatura, la solución preparada a partir de 10 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada

135. a 125 volúmenes, 21,5 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 1 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Cuando ha terminado

la adición, se deja que se eleve la temperatura y se deja una noche a la temperatura ordinaria. La mezcla reaccional se refrigera después hasta 10°. El precipitado

140. formado se filtra. Por cristalización en alcohol se obtiene el tricloro-1,1,2 p.clorofenilosulfoxi-2 etileno que funde a 88-89° (Kofler), mediante adición de agua a la solución acética, se puede obtener una cantidad suplementaria del producto.

145. EJEMPLO 3.

A una solución puesta a la temperatura de 50° de 15 g. de tricloro-1,1,2 p.clorofenilosulfoxi-2 etileno en 75 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añaden 7 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 0,7 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83) y se calienta a 55° durante 20 horas.

150. Por refrigeración el tricloro-1,1,2 p.clorofenilo-sulfonilo-2 etileno cristaliza. Después de recristalización en alcohol el punto de fusión es de 102-104° (Kofler).

155. EJEMPLO 4.

A una solución de tricloro-1,1,2 p.clorofenilotio-2 etileno en 62 cm<sup>3</sup> de ácido acético refrigerado a 10° se añade la solución preparada a partir de 15 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 33 cm<sup>3</sup> de ácido acético

226178<sup>19</sup>



160. y 0,8 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico ( $d = 1,83$ ) manteniendo la temperatura a unos 10°. Cuando ha terminado la adición, se deja subir la temperatura, después se calienta a 55° durante 24 horas. Por refrigeración se separa el tricloro-1,1,2 p.clorofenilosulfonilo-2 etileno. Después de
165. varias cristalizaciones en alcohol, se obtiene un producto que funde a 102-104°, idéntico al que se prepara en el ejemplo 3.

EJEMPLO 5.

170. A una solución de 51 g. de dicloro-1,2 p.metilofenilotio-2 etileno en 350 cm<sup>3</sup> de tetracloruro de carbono, se añade un cristal de iodo y se hace pasar una corriente de cloro hasta saturación, manteniendo la temperatura a unos 3-4°, después se deja reposar una noche. Se concentra la mezcla reaccional a presión reducida (30-40 mm. de mercurio) calentando al baño-María a 60°. Queda un
175. residuo aceitoso que pesa 69,6 g.

- Se disuelve este residuo en 100 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico y a la solución obtenida se añaden poco a poco 42,5 cm<sup>3</sup> de una solución de potasa 8,2 veces normal.
180. Después que ha terminado la adición, se agita aún durante una media hora después se vierte en 700 cm<sup>3</sup> de agua. Se trata como en el ejemplo 1. Por destilación se recoge la fracción pasando a 123-124° a 0,9 mm. de mercurio constituida por el tricloro-1,1,2 p.metilofenilotio-2 etileno
185. (48 g.).

EJEMPLO 6.

- A una solución de 25,3 g. de tricloro-1,1,2 p.metilofenilotio-2 etileno en 82 cm<sup>3</sup> de ácido acético

226178



190. se añade la solución preparada a partir de 10 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 21,5 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 1 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83) manteniendo la temperatura a unos 10°. Se deja reposar una noche a la temperatura ordinaria después se vierte en 900 cm<sup>3</sup> de agua. El precipitado formado se cristaliza en alcohol. El tricloro-1,1,2 p.metilofenilosulfoxi-2 etileno (24 g.) tiene un punto de fusión de 86° (Kofler).

EJEMPLO 7.

200. A una solución de 13 g. de tricloro-1,1,2 p.metilofenilosulfoxi-2 etileno en 50 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añaden 6,5 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 0,6 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83) y se pone a 55° durante 48 horas. Por refrigeración se recogen unos cristales que se recristalizan en alcohol. Se obtienen así 10,5 g. de tricloro-1,1,2 p.metilofenilo-
205. sulfonilo-2 etileno que funden a 78° (Kofler).

EJEMPLO 8.

210. A una solución de 61,8 g. de dicloro-1,2-p.iso-propilofenilotio-2 etileno en 415 cm<sup>3</sup> de tetracloruro de carbono, se añade un cristal de iodo y se hace pasar una corriente de cloro hasta la saturación manteniendo la temperatura a unos 5°. Después de haberla dejado reposar una noche a la temperatura ambiente, se hace pasar una corriente de nitrógeno, después se concentra la solución a 30-40 mm. de mercurio calentándola al
215. baño María. El aceite residual constituido por el tetracloro-1,1,2,2-p.isopropilofenilotio-2 etano se disuelve en 120 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico. A la solución



215178

220. obtenida, se añaden poco a poco, con agitación, 49 cm<sup>3</sup> de una lejía de potasa 8,2 veces normal. Cuando se ha terminado la adición se agita todavía durante una media hora y después se trata como en el ejemplo 1. Por destilación se recoge la fracción hirviendo a 148-150° a 0,9 mm. de mercurio constituida por el tricloro-1,1,2-p.isopropilofenilotio-2 etileno (64 g.).

225. EJEMPLO 9.

230. A una solución de 25 g. de tricloro-1,1,2-p.iso-propilofenilotio-2 etileno en 79 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añaden, manteniendo la temperatura a unos 10°, la solución preparada a partir de 9,6 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 19 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 1 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Cuando la adición se termina, se deja reposar una noche. La mezcla reaccional se vierte en un litro de agua. Se separa el sólido por filtración. Después de cristalización en el éter de petróleo, el tricloro-1,1,2-p.isopropilofenilosulfoxi-2 etileno funde a 40° (cap.).

235.

EJEMPLO 10.

240. A una solución de 10 g. de tricloro-1,1,2 p.iso-propilofenilosulfoxi-2 etileno en 30 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añaden 5 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 0,5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Se calientan durante 48 horas a 55°. Por refrigeración, se precipita un sólido. Después de cristalización en el alcohol etílico el tricloro-1,1,2 p.isopropilofenilosulfonilo-2 etileno funde a 60° (Kofler).

245. EJEMPLO 11.

A una solución de dicloro-1,2 p.clorofenilotio-2



428178

- etileno en 300 cm<sup>3</sup> de tetracloruro de carbono se añade una solución de 48 g. de bromo en 200 cm<sup>3</sup> de tetracloruro de carbono, manteniendo la temperatura a unos 3°.
250. Se deja reposar 24 horas a la temperatura ambiente, después se concentra la solución a presión reducida. Queda un residuo que pesa 121 g. Por cristalización en el éter de petróleo se obtiene el dicloro-1,2 dibromo-1,2 p.clorofenilotio-2 etano, que funde a 44° (cap.):
255. A una solución de 100 g. de este producto en 110 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico, se añaden, poco a poco, 50 cm<sup>3</sup> de lejía de potasa 8,2 veces normal. Después de una media hora de agitación, vuelve a tratarse con 700 cm<sup>3</sup> de agua y se opera como en ejemplo 1.
260. El dicloro-1,2 bromo-1 p.clorofenilotio-2 etileno destila a 142-146° a 0,5 mm. de mercurio (67g.).
- EJEMPLO 12.
- A una solución de 25,4 g. de dicloro-1,2 bromo-1 p.clorofenilotio-2 etileno en 46 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añaden manteniendo la temperatura a unos 10°, la solución preparada a partir de 8 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 17,6 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 0,8 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Cuando ha terminado la adición, se deja en reposo a la temperatura ambiente
265. durante una noche. Por refrigeración, el producto cristaliza. Después de recristalización en el alcohol etílico se obtiene el dicloro-1,2 bromo-1 p.clorofenilo-sulfoxi-2 etileno (21 g.) que funde a 100° (Kofler).
270. EJEMPLO 13.
275. A una solución de 12 g. de dicloro-1,2 bromo-1



226178

p. clorofenilosulfoxi-2 etileno en 96 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añaden 5 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 0,5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico ( $d = 1,83$ ) y se calienta a 55° durante 48 horas. Por refrigeración cristaliza

280. dicloro-1,2 bromo-1 p. clorofenilosulfonilo-2 etileno que funde a 111° (Kofler) después de recristalización en alcohol.

EJEMPLO 14.

A una solución de 150 g. de dicloro-1,2 (dimetilo-3',4'-fenilotio)-2 etileno en 1025 cm<sup>3</sup> de tetracloruro de carbono se añade un cristal de iodo y se hace pasar una corriente de cloro hasta la saturación manteniendo la temperatura a unos 5°. Después de reposo durante una noche a la temperatura ambiente se hace pasar una

285. corriente de nitrógeno, después se concentra la solución a 30-40 mm. de mercurio con calefacción al baño María. El aceite residual constituido por tetracloro-1,1,-2,2(dimetilo-3',4'-fenilotio)-2 etano se disuelve en 250 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico. A la solución obtenida

290. se añaden poco a poco con agitación 110 cm<sup>3</sup> de una lejía de potasa 8,2 N. Cuando se ha terminado la adición se agita todavía durante una media hora y después se trata como en el ejemplo 1. Por destilación se recoge la fracción hirviendo a 145-148° a 0,7 mm. de mercurio

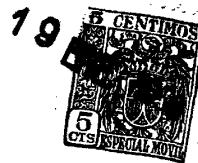
295. que está constituida por tricloro-1,1,2(dimetilo-3',4'-fenilotio)-2 etileno (96,5 g.).

300.

El dicloro-1,2(dimetilo-3',4'-fenilotio)-2 etileno, que sirve de materia prima, se prepara por condensación del dimetilo-3,4 tio-fenol y del tricloretileno

305. en presencia de etilato de potasio con un rendimiento

226178



de 90%; destila a 121-125° a 0,5 mm. de mercurio.

EJEMPLO 15.

310. A una solución de 40,1 g. de tricloro-1,1,2 (dimetilo-3',4'-fenilotio)-2 etileno en 123 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añaden manteniendo la temperatura a unos 10° una solución preparada a partir de 15 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 32 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 1,5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Cuando se ha terminado la adición se deja reposar una noche. La mezcla reaccional
315. se vierte después en 1,3 l. de agua. El sólido que precipita se separa por filtración. Después de cristalización en alcohol etílico, el tricloro-1,1,2 (dimetilo-3',4'-bencenosulfoxi)-2 etileno funde a 86° (cap.).

EJEMPLO 16.

320. A una solución de 14,5 g. de tricloro-1,1,2 (dimetilo-3',4'-bencenosulfoxi)-2 etileno en 43,5 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añaden 6,7 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 0,7 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). La solución obtenida se calienta a 60° durante 24 horas.
325. Por refrigeración, el tricloro-1,1,2 (dimetilo-3',4'-benceno sulfonilo)-2 etileno cristaliza. Después de cristalización en el alcohol etílico se obtienen 13,8 g. de producto que funden a 86-87° (cap.).

EJEMPLO 17.

330. A una solución de 59 g. de dicloro-1,2(cloro-4'-naftilo-1'-tio)-2 etileno en 368 cm<sup>3</sup> de tetracloruro de carbono se añade un cristal de iodo y se hace pasar una corriente de cloro hasta la saturación manteniéndola a una temperatura de unos 5°.
335. Después de reposo durante una noche a la

226178



temperatura ambiente se hace pasar una corriente de nitrógeno, después se concentra la solución a 30-40 mm. de mercurio con calefacción al baño María. El aceite residual constituido por tetracloro-1,1,2,2 (cloro-4'-naftilo-1'-tio)-2 etano se disuelve en 100 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico. A la solución obtenida se añaden 44 cm<sup>3</sup> de una lejía de potasa 8,2 N. Cuando ha terminado la adición se agita todavía durante una media hora y después se trata como en el ejemplo 1. Se obtiene entonces un residuo viscoso que pesa 68 grs. en el que el análisis demuestra que se trata del tricloro-1,1,2 (cloro-4'-naftilo-1' tio)-2 etileno.

EJEMPLO 18.

A una solución de 51 g. de tricloro-1,1,2 (cloro-4' naftilo-1' tio)-2 etileno en 250 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añaden, manteniendo a una temperatura de unos 10<sup>o</sup>, una solución preparada partiendo de 15 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 33 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 1,5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83).

355. Cuando ha terminado la adición, se la deja reposar durante una noche. La mezcla reaccional se vierte después en 1,8 l. de agua, separándose el precipitado obtenido por filtración. Después de cristalización en el alcohol etílico, se obtienen 27 g. de tricloro-1,1,2 (cloro-4' naftilo-1' sulfoxi)-2 etileno, que funde a 166<sup>o</sup> Kofler.

EJEMPLO 19.

365. A una solución de 110 g. de dicloro-1,2 (dicloro-3',4' fenilotio)-2 etileno en 700 cm<sup>3</sup> de tetracloruro de carbono se añade un cristal de iodo y se hace pasar una

226178



370. corriente de cloro hasta la saturación, manteniendola a la temperatura de unos 5°. Después de una noche de reposo a la temperatura ambiente, se hace pasar una corriente de nitrógeno, después se concentra la solución a 30-40 mm. de mercurio con calefacción al baño María.

El aceite residual constituido por tetracloro-1,1,2,2 (dicloro-3',4' fenilotio)-2 etano se disuelve en 125 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico. A la solución obtenida se añaden poco a poco manteniendo la temperatura a unos 40° y con

375. agitación, 61,5 cm<sup>3</sup> de lejía de potasa 8,2 N. Después de terminada la adición se agita durante 30 minutos más y después se trata como en el ejemplo 1. Por destilación se recoge la fracción hirviendo a 142-145° a 0,7 mm. de mercurio, constituida por tricloro-1,1,2 (dicloro-

380. 3',4' fenilotio)-2 etileno (99 g.).

El dicloro-1,2 (dicloro-3',4' fenilotio)-2 etileno que sirve de materia prima se prepara por condensación del dicloro-3,4 tio-fenol y del tricloretileno en presencia de etalato de potasio, con un rendimiento de 385. 70%. Y destila a 131-133° a 0,8 mm. de mercurio.

EJEMPLO 20.

A una solución de 99 g. de tricloro-1,1,2 (dicloro-3',4' fenilotio)-2 etileno en 200 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añaden, manteniendo la temperatura a unos 15°, una 390. solución preparada a partir de 69 cm<sup>3</sup> de ácido acético, 29 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 2,9 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Cuando la adición ha terminado, se deja en reposo durante una noche. La mezcla reaccional 395. deja depositar unos cristales que se separan por filtración. Después de recristalización en el alcohol etílico

226178



se obtiene el tricloro-1,1,2(dicloro-3',4' benceno-sulfoxi)-2 etileno que funde a 108° Kofler.

400. Por precipitación de las aguas madres acéticas por 2,6 l. de agua, se obtiene una nueva cantidad de producto. El rendimiento global, después de recristalización es de 82 g. (78,8 %).

EJEMPLO 21.

405. A una solución de 28 g. de tricloro-1,1,2 (dicloro-3',4'-bencenosulfoxi)-2 etileno en 168 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añaden 13 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 1,3 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Se calienta la mezcla reaccional a 60° durante 24 horas. Por refrigeración se separan unos cristales. Después de recristalización en alcohol etílico se obtiene el tricloro-1,1,2 (dicloro-3',4' bencenosulfonilo)-2-etileno, que funde al bloque Kofler a 88° (20 g.).

410.

EJEMPLO 22.

415. A una solución de 66 g. de dicloro-1,2 (metilo-3'-cloro-4'-fenilotio)-2 etileno en 400 cm<sup>3</sup> de tetracloruro de carbono se añade un cristal de iodo y se hace pasar una corriente de cloro hasta la saturación, manteniendo la temperatura a unos 5°.

420. Después de reposo durante una noche a la temperatura ambiente, se hace pasar una corriente de nitrógeno, después se concentra la solución a 30-40 mm. de mercurio, con calefacción al baño María,. El aceite residual constituido por tetracloro-1,1,2,2 (metilo-3'-cloro-4'-fenilotio)-2 etano se disuelve en 100 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico. A la solución obtenida se añade poco a poco

425. con agitación 45,6 cm<sup>3</sup> de una solución de lejía de potasa

226178

19 DE



8,2 N. Cuando se ha terminado la adición se agita durante una media hora más y después se trata como en el ejemplo 1. Por destilación se recoge la fracción hirviendo a 135-136° a 0,7 mm. de mercurio que está constituida por tricloro-430. 1,1,2 (metilo-3'-cloro-4'-fenilotio)-2 etileno (67 g.).

El dicloro-1,2 (metilo-3'-cloro-4'-fenilotio)-2 etileno que sirve de materia prima se prepara por condensación del metilo-3-cloro-4 tiofenol y del tricloroetileno en presencia de etilato de potasio con un rendimiento de 435. 65%; destila a 120-121° a 0,8 mm. de mercurio.

EJEMPLO 23.

A una solución de 66,5 g. de tricloro-1,1,2 (metilo-3'-cloro-4'-fenilotio)-2 etileno en 143 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añaden manteniendo la temperatura a unos 440. 8-10° una solución preparada a partir de 49 cm<sup>3</sup> de ácido acético, 23 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 2,3 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Cuando se ha terminado la adición se deja reposar una noche. La mezcla reaccional se vierte después en 1,2 l. de agua y el sólido 445. que precipita se separa por filtración. Después de cristalización en el alcohol etílico se obtienen 50 g. de tricloro-1,1,2 (metilo-3'-cloro-4'-bencenosulfoxi)-2 etileno, que funde a 124° Kofler.

EJEMPLO 24.

450. A una solución de 36 g. de tricloro-1,1,2 (metilo-3'-cloro-4' bencenosulfoxi)-2 etileno en 260 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añaden 18 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 1,8 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83 y se calienta a 60° durante 48 horas. Se diluye la 455. mezcla fría con 1,2 l. de agua. Se separa el precipitado por filtración. Por cristalización en el alcohol etílico



226178

se obtienen 26 g. de tricloro-1,1,2 (metilo-3' cloro-4' bencenosulfonilo)-2 etileno, que funde a 77° (Kofler).

EJEMPLO 25.

460. Se agita enérgicamente una mezcla preparada a partir de 200 g. de tricloro-1,1,2 p. clorobencenosulfonilo-2 etileno, 500 cm<sup>3</sup> de xileno y 500 cm<sup>3</sup> de Tween 80. La fina suspensión obtenida se diluye con agua agitando enérgicamente de modo que se obtenga un volumen final de 200 litros. Se utiliza para el tratamiento de las judías contra la antracnosis.

EJEMPLO 26.

470. Se prepara una solución de 200 g. de tricloro-1,1,2 (dimetilo-3',4'-bencenosulfonilo)-2 etileno en 500 cm<sup>3</sup> de xileno; a esta solución se añaden 500 cm<sup>3</sup> de Tween 80. La mezcla así obtenida se diluye con agua, se agita enérgicamente, de modo que se obtenga una suspensión fina que se utiliza para proteger a las judías contra la antracnosis.

475. N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 22 de enero de 1955, nº 684.128, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de

226178



Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de nuevos derivados trihalogenoetilénicos"; caracterizándose por lo siguiente:

490. 1º.- Procedimiento para la obtención de nuevos derivados trihalogenoetilénicos, caracterizándose porque se fija una molécula de halógeno sobre una molécula de un dicloretileno de la fórmula general



495. tratándose el derivado tetrahalogenado obtenido con un reactivo básico/<sup>y</sup>sometiéndose el sulfuro obtenido a una oxidación de modo que se obtengan los compuestos para los cuales  $\text{X} = \text{SO}$  ó  $\text{SO}_2$  en la fórmula general.

500. 2º.- Procedimiento para la obtención de nuevos derivados trihalogenoetilénicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 ENE 1956

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE POULENC

J. BÓMEZ ASEBO Y MODET  
P. B.