

342708

19 SEP 3



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de PENSALT CHEMICALS CORPORATION

entidad / ~~XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX~~ norteamericana

con domicilio en 3, Penn Center Plaza, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA DESTRUIR Y COMBATIR LA VEGETACION"

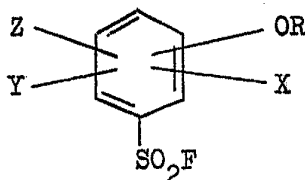
(Clase Internacional A01n C07c)

19 SEP 1967

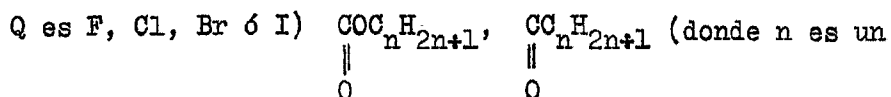


Esta invención se refiere al tratamiento de plantas con compuestos que poseen propiedades fitotóxicas. Más particularmente, esta invención se refiere a un método para destruir y combatir la vegetación, en el que la vegetación es puesta en contacto con una cantidad a la que las plantas son sensibles de un fenol fluorosulfonado sustituido o un derivado del mismo.

Según esta invención, la vegetación es tratada con una cantidad fitotóxica de un compuesto de la fórmula



en la que R está seleccionado del grupo que consta de Cl, Br, F, I, OH, OCH₃, CF₃, CCl₃, NO₂ y radicales alcohilo que tienen de uno a ocho átomos de carbono; Y está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y cualquiera de los sustituyentes del grupo X anterior; Z está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y cualquiera de los sustituyentes del grupo X anterior; R está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, CH₃, CCH₂Q, CCHQ₂, CQ₃ (donde



número entero de 1 a 8), CH₂CH₂OR' (donde R' es cualquiera

de los grupos R anteriores), $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CNR}_1\text{R}_2 \end{matrix}$ y $\begin{matrix} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CNR}_1\text{R}_2 \end{matrix}$ (donde R y



R_2 están seleccionados independientemente del grupo que consta de hidrógeno, radicales alcohólicos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, clorofenilo y diclorofenilo),
 $O = \underset{\text{O}}{\text{SR}}_3$ (donde R_3 está seleccionado del grupo que consta de

5 0
 radicales alcohilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, radicales fluoroalcohilo que tienen hasta 8 átomos de carbono, radicales cloroalcohilo que tienen hasta 8 átomos de carbono, y NR_1R_2); y $\text{Sn}(\text{R}'')_3$, donde R'' es un radical alcohílico que tiene hasta 8 átomos de carbono.

El contacto de las plantas y la vegetación con un derivado de fenol fluorosulfonado al que las plantas son sensibles, tal como los indicados anteriormente, causa, en general, la desecación de las hojas, defoliación de las
 15 hojas, retraso en el crecimiento, y finalmente la muerte de la planta, dependiendo el grado de actividad fitotóxica del tipo de planta y de la proporción de agente aplicada a la misma.

Como se ha indicado anteriormente, la cantidad de
 20 agente fitotóxico que ha de ser aplicado depende de la clase de vegetación que ha de ser tratada y de la densidad de plantas en una zona dada, así como la elección del compuesto particular. Los agentes son efectivos en general cuando son aplicados en una proporción en el intervalo de aproximadamente 0'057 hasta aproximadamente 115 kg. por hectárea;
 25 no obstante, se prefiere una proporción de desde aproximadamente 0'114 hasta aproximadamente 12 kg. por hectárea.

Los compuestos se aplican a la vegetación en forma de composiciones muy conocidas por la técnica, por ejemplo en
 30 forma de dispersiones o emulsiones en agua, preparadas mez-

79 SEP

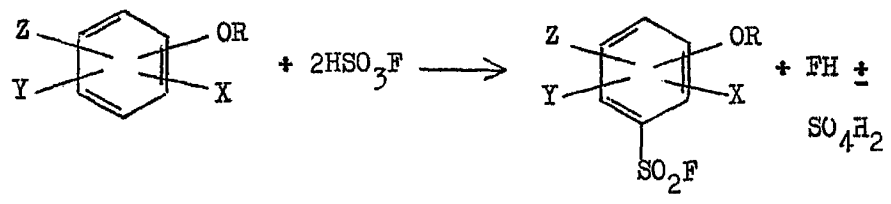


clando los compuestos con agua en presencia de un agente emulsionante; en forma de disoluciones en disolventes orgánicos tales como la acetona, el sulfóxido de dimetilo, ésteres de ácido fosfórico, dimetil formamida, aceite, etc; en forma de disoluciones en mezclas de alguno de los anteriores disolventes orgánicos con agua, o en forma de emulsiones de aceite en agua. Las emulsiones de aceite en agua son obtenidas disolviendo primeramente el compuesto en el aceite y después mezclando la disolución resultante con agua, en presencia de una pequeña cantidad de agente emulsionante. Los agentes emulsionantes típicos utilizados son del tipo aniónico y no iónico, tales como alcohol benceno sulfonatos de cadena larga o éteres de poliglicol. La expresión "aceite", tal como se utiliza en esta Memoria descriptiva, indica cualquier líquido que es un disolvente para el agente fitotóxico y que es insoluble en agua, tales como el xileno, queroseno, aceite diesel, benceno, tetracloruro de carbono, heptano y aceites minerales pesados. La concentración del agente al que es sensible la planta varía generalmente entre aproximadamente 0'01% y aproximadamente 10% en peso de la formulación total (es decir, el agente fitotóxico y el medio de vehículo).

Los compuestos empleados en la práctica de esta invención son sintetizados por métodos muy conocidos por los químicos expertos en química preparativa. Son ejemplos las siguientes reacciones generalizadas.

(1) Fluorosulfonación de un fenol sustituido

342708



- 10
- (2) Reacción de un fenol fluorosulfonado producido en (1) con un halogenuro de alcoholo, arilo, sulfonilo, acilo o carbamilo, en presencia de un aceptor de protones, tal como una amina terciaria, por ej. trietil amina.
- (3) Reacción de un fenol fluorosulfonado con un isocianato o isotiocianato.
- (4) Reacción de un fenol fluorosulfonado con diazometano.

15

EJEMPLOS

A continuación se describen con más detalle los procedimientos para sintetizar compuestos ilustrativos utilizados en la práctica de esta invención, o se cita una referencia en que se explica una preparación. Las estructuras de los compuestos sintetizados no conocidos en la literatura fueron comprobados por análisis elemental y espectros infrarrojos.

20

EJEMPLO 1. Fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo
Patente U.S. Nº 2.686.202

25

EJEMPLO 2. Cloruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo
Patente U.S. Nº 2.686.202

EJEMPLO 3. Fluoruro de 4-cloro-2-hidroxibencenosulfonilo
Patente U.S. Nº 2.686.202

EJEMPLO 4. Fluoruro de 5-cloro-2-hidroxibencenosulfonilo
Patente U.S. Nº 2.686.202

30

342708

16.9.67.

EJEMPLO 5. Fluoruro de 3,5-dicloro-2-hidroxibencenosulfonilo

Se añade lentamente 2,4-diclorofenol (0'33 moles) a 1'33 moles de ácido fluorosulfónico enfriado en un baño de hielo. La disolución se deja llegar hasta la temperatura ambiente durante toda la noche, y después se vierte sobre hielo triturado, para dar una emulsión, y una capa insoluble en agua que es separada de la misma. La emulsión es tratada con éter dietílico como disolvente de extracción; los extractos en éter son combinados con la capa insoluble en agua; el éter se separa por destilación, dejando un residuo viscoso. La sublimación del residuo da un producto (16% de conversión), que es recristalizado a partir de CCl_4 para dar un producto purificado; p. de f. 71-72°C.

EJEMPLO 6. Cloruro de 3,5-dicloro-2-hidroxibencenosulfonilo

Se hace reaccionar 2,4-diclorofenol (0'5 moles) con 2'5 moles de ácido clorosulfónico a temperatura ambiente. La mezcla se vierte sobre hielo, y la capa ácida se decanta de la mezcla calentada. El producto (59% de conversión) es lavado con agua de hielo y recristalizado a partir de CCl_4 ; p. de f. 81-83'5°C.

EJEMPLO 7. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo

Se hace reaccionar 2,6-diclorofenol (0'172 moles) con ácido fluorosulfónico (1'03 moles) a 70°C durante 1 hora. El producto (conversión del 62%) es recristalizado a partir de CCl_4 para dar un sólido de color ante claro; p. de f. 90'5-91'5°C.

EJEMPLO 8. Fluoruro de 2,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo

Se hace reaccionar 2,5-diclorofenol con ácido fluorosulfónico, según el procedimiento del Ejemplo 7, para dar el producto (65% de conversión); p. de f. 86-88°C.



13 SEP 1967

EJEMPLO 9. Fluoruro de 4-hidroxibencenosulfonilo
W. Steinkopf, J. prakt. Chem. 117, 57 (1927)

EJEMPLO 10. (A). Fluoruro de 2,3-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo

5 (B). Fluoruro de 3,4-dicloro-2-hidroxibencenosulfonilo

Se añade 2,3-diclorofenol (0'31 moles), con agitación, a ácido fluorosulfónico (1'55 moles) y se vierte sobre hielo; el precipitado es separado por filtración, lavado con agua fría, secado y recristalizado a partir de CCl₄. Se obtienen dos productos cristalizados, isómero A (conversión de 39'5%), p. de f. 135-137°C, e isómero B (conversión de 9'9%), p. de f. 91-97°C.

10 Las estructuras de los isómeros son confirmadas comparando sus frecuencias de extensión de -OH en el espectro de infrarrojos con las de compuestos análogos, empleando técnicas conocidas.

EJEMPLO 11. Fluoruro de 3-fluoro-4-hidroxibencenosulfonilo

20 Se hace reaccionar ácido fluorosulfónico (4'5 moles) con 2-fluorofenol (0'36 moles). La mezcla es tratada con hielo y sometida a extracción con éter; el producto es recuperado de la disolución en éter y después cristalizado a partir de CCl₄ (21% de conversión); p. de f. 70-71°C.

EJEMPLO 12. Fluoruro de 2-fluoro-4-hidroxibencenosulfonilo

25 Se hace reaccionar ácido fluorosulfónico con m-fluorofenol a 20-30°C. La mezcla es tratada con hielo, y el producto (10% de conversión) es recuperado utilizando cloroforno como disolvente de extracción. Es recristalizado a partir de éter; p. de f. 70-73°C.

EJEMPLO 13. Fluoruro de 2-hidroxí-5-metilbencenosulfonilo

30 W. Steinkopf, antes citado. **342708**

16.9.67.



EJEMPLO 14. Fluoruro de 4-hidroxi-3-metilbencenosulfonilo

W. Steinkopf. Id.

EJEMPLO 15. Fluoruro de 5-cloro-2-hidroxi-3-metilbencenosulfonilo

5 Se hace reaccionar 4-cloro-2-metilfenol (0'7 moles) con ácido fluorosulfónico (4'2 moles) a 45-80°C. La mezcla se vierte sobre hielo, y la capa acuosa ácida resultante es separada de una capa aceitosa. La capa aceitosa es filtrada para separar el subproducto, 3,9-dicloro-1,7-dimetil-

10 dibenzo[1,5,2,6]-dioxaditiocin-5,11-bis(dióxido). La capa ácido acuosa es sometida a extracción con éter y los extractos son combinados con el filtrado orgánico procedente de la operación anterior. La disolución en éter es lavada dos veces con agua de sal, y el sólido que resulta es se-

15 parado por filtración, e identificado como 5-cloro-2-hidroxi-3-metilbencenosulfonato de sodio monohidrato subproducto. El filtrado es secado y concentrado por destilación, dejando un residuo aceitoso que es recristalizado a partir de CCl₄ y después a partir de hexano, para dar el producto

20 deseado (conversión de 23'2%); p. de f. 33-35°C.

EJEMPLO 16. Fluoruro de 3-cloro-4-hidroxi-5-metilbencenosulfonilo

25 Se hace reaccionar 6-cloro-2-metilfenol (1'0 mol) con ácido fluorosulfónico (6'0 moles) a 45-80°C, y después se vierte sobre hielo. Se recupera por filtración un sólido de color gris azulado; se lava con agua, se seca y se recristaliza a partir de CCl₄ (44% de conversión); p. de f. 87-88'5°C.

EJEMPLO 17. Fluoruro de 5-cloro-2-hidroxi-4-metilbencenosulfonilo

30

342708



Se hace reaccionar 3-metil-4-clorofenol con ácido fluorosulfónico. La mezcla es tratada con hielo y sometida a extracción con éter, y de la disolución en éter es recuperado el producto (13% de conversión); p. de f. 72-73°C.

5 EJEMPLO 18. Fluoruro de 3-carboxi-4-hidroxibencenosulfonilo

W. Steinkopf, J. prakt. Chem., 117, 81 (1927)

EJEMPLO 19. Fluoruro de 3-cloro-4-metoxibencenosulfonilo

10 Se añade o-cloroanisol (0'5 moles) a ácido fluorosulfónico (3'0 moles) a 20-30°C en 45 minutos. La disolución es calentada sobre un baño de vapor de agua durante 30 minutos, y después enfriada y vertida sobre hielo. La emulsión resultante se somete a extracción con éter, y el producto es recuperado a partir del éter por evaporación, filtración y recristalización a partir de hexano (12% de conversión); p. de f. 55-56°C.

15

EJEMPLO 20. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-metoxibencenosulfonilo

20 Se hace reaccionar diazometano (0'1 moles) con fluoruro de 3,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo (0'07 moles) en disolución en éter dietílico. Cuando cesa el desprendimiento de nitrógeno, se añade una pequeña cantidad de ácido acético glacial para destruir el diazometano en exceso. El éter se separa por destilación, para dar un residuo líquido de color naranja que es cristalizado a partir de etanol (85% de conversión); p. de f. 43-45°C.

25 EJEMPLO 21. Etil-2,6-dicloro-4-fluorosulfonilfenoxiacetato

Fluoruro de 3,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo (0'143 moles) en disolución en etanol se trata con sodio metálico para preparar la sal de sodio del derivado de fenol. Este sólido blanco es separado del etanol y sometido a reflujo durante 40 horas en un exceso de bromoacetato de

30

19 SEP.



etilo. La mezcla se disuelve en éter, los sólidos en suspensión son separados por filtración, y el producto líquido (43'3% de conversión) es recuperado por destilación; n_D^{25} 1'5206; p. de ebul. 150-155°C a 0'5 mm. Hg.

5 EJEMPLO 22. Fluoruro de 3-cloro-4-acetiloxibencenosulfonilo

A una disolución agitada de fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo (0'1 mol) y trietil amina (0'15 moles) en benceno se añade lentamente cloruro de acetilo (0'11 moles). La mezcla es sometida a reflujo durante 2 horas y el clorhidrato de trietilamina subproducto es separado después por filtración. El benceno es separado del filtrado por destilación a vacío, y el producto (conversión del 65%) es recristalizado a partir de hexano; p. de f. 58-59°C.

15 EJEMPLO 23. Fluoruro de 3-cloro-4-(cloroacetiloxi)-bencenosulfonilo

De una forma similar al ejemplo anterior, se hace reaccionar fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo con trietilamina y cloruro de cloroacetilo. El producto (60% de conversión) es recristalizado a partir de una mezcla de hexano-benceno, y después a partir de CCl_4 ; P. de f. 67-68°C.

EJEMPLO 24. Fluoruro de 3-cloro-4-(tricloroacetiloxi)bencenosulfonilo

25 Este compuesto es obtenido con una conversión de 43% sustituyendo el cloruro de cloroacetilo del ejemplo anterior por cloruro de tricloroacetilo. El producto es recristalizado a partir de CCl_4 ; p. de f. 76-78°C.

EJEMPLO 25. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-acetiloxibencenosulfonilo

30

fonilo

342708

16.9.67.

Este compuesto es obtenido con una conversión del 80% por reacción de fluoruro de 3,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo con trietilamina y cloruro de acetilo; es recristalizado a partir de CCl_4 ; p. de f. 100-101'5°C.

5 EJEMPLO 26. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-(tricloroacetiloxi) bencenosulfonilo

Este compuesto es obtenido con una conversión del 85% por reacción de fluoruro de 3,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo con trietilamina y cloruro de tricloroacetilo.

10 Se recristaliza a partir de hexano; p. de f. 96-98°C.

EJEMPLO 27. Fluoruro de 3-fluoro-4-acetiloxibencenosulfonilo

A una disolución de fluoruro de 3-fluoro-4-hidroxibencenosulfonilo (0'2 moles) y trietilamina (0'3 moles) en benceno se añade cloruro de acetilo (0'2 moles) a 10-15°C.

15 La mezcla de reacción es agitada a reflujo durante 2 horas, enfriada y filtrada. El benceno es separado del filtrado para dar el producto (48% de conversión) en forma de un líquido transparente, de p. de ebull. 84-87°C a 0'15 mm.

20 Hg., que por reposo cristaliza dando un sólido, de p. de f. 35-36'5°C.

EJEMPLO 28. Fluoruro de 3-cloro-4-etilcarbonildioxibencenosulfonilo

Se hace reaccionar fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo con cantidades equimolares de trietilamina y 25 cloroformato de etilo. El producto (83% de conversión) es un líquido, n_D^{30} 1'4981, y p. de ebull. 107-110°C a 0'03 mm. Hg.

EJEMPLO 29. Carbonato de 2,6-dicloro-4-fluorosulfonilfenil-
tilo

30 Este compuesto es obtenido con una conversión de 79%



sustituyendo el reaccionante de derivado del fenol del ejemplo anterior por fluoruro de 3,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo. El producto es recristalizado a partir de hexano; p. de f. 70-72°C.

5 EJEMPLO 30. Fluoruro de 3-cloro-4-(p-clorobenzoiloxi)ben-
cenosulfonilo

Este compuesto es obtenido con una conversión de 88'8% por reacción de fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo con trietilamina y cloruro de p-clorobenzoilo; p. de f. 142-147°C.

10

EJEMPLO 31. Fluoruro de 3-fluoro-4-(o-clorobenzoiloxi)ben-
cenosulfonilo

Este compuesto es obtenido con una conversión de 68% haciendo reaccionar fluoruro de 3-fluoro-4-hidroxibencenosulfonilo con trietilamina y cloruro de o-clorobenzoilo. Es recristalizado a partir de metanol; p. de f. 93-96°C.

15

EJEMPLO 32. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-(o-clorobenzoiloxi)
bencenosulfonilo

Este compuesto es producido haciendo reaccionar cantidades equimolares de fluoruro de 3,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo, trietilamina y cloruro de o-clorobenzoilo en benceno a 10-15°C. El producto (86% de conversión) es recristalizado a partir de una mezcla de benceno-hexano; p. de f. 100-102°C.

20

25 EJEMPLO 33. Fluoruro de 3-cloro-4-(o-clorobenzoiloxi)ben-
cenosulfonilo

Este compuesto es obtenido con una conversión del 98% haciendo reaccionar fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo, trietilamina y cloruro de o-clorobenzoilo; p. de f. 53-55°C.

30

342708



EJEMPLO 34. Fluoruro de 2,5-dicloro-4-(o-clorobenzoiloxi)

bencenosulfonilo

Este compuesto se prepara con una conversión del 87% sustituyendo el reaccionante de fenol del Ejemplo 32 por fluoruro de 2,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo; p. de f. 143-147°C.

EJEMPLO 35. Fluoruro de 3-cloro-4-(N,N-dimetilcarbamiloxi)

bencenosulfonilo

Fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo (0'15 moles), trietilamina (0'23 moles) y cloruro de dimetilcarbamiloxi (0'16 moles) se hacen reaccionar en benceno a reflujo durante 4 horas. Después de enfriarlo, el clorhidrato de trietilamina subproducto es separado por filtración, y el benceno es separado del filtrado por destilación a vacío. El producto (50% de conversión) es purificado por recristalización a partir de una mezcla 1:1 de éter-hexano, y después a partir de éter de petróleo; p. de f. 89'5-91'5°C.

EJEMPLO 36. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-(N,N-dimetilcarbamiloxi)bencenosulfonilo

Este compuesto es preparado con una conversión de 55% sustituyendo el reaccionante de derivado de fenol del ejemplo anterior por fluoruro de 3,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo; p. de f. 148-149°C.

EJEMPLO 37. Fluoruro de 3-cloro-4-(N-etilcarbamiloxi)bencenosulfonilo

Fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo (0'1 mol) e isocianato de etilo (0'12 moles) se hacen reaccionar en presencia de una cantidad catalítica de trietilamina. El producto (85% de conversión) es recristalizado a

342708

partir de una mezcla de éter de petróleo-benceno; p. de f. 96-98°C.



EJEMPLO 38. Fluoruro de 3-cloro-4-(N,N-dietilcarbamiloxi) bencenosulfonilo

5 Cantidades equimolares de fluoruro de 3-cloro-4-hidroxi-bencenosulfonilo, trietilamina y cloruro de N,N-dietilcarbamiloxi se hacen reaccionar en benceno a reflujo durante 30 horas. El clorhidrato de trietilamina subproducto se separa por filtración. El producto (63'5% de conversión) es recristalizado a partir de etanol; p. de f. 55-57°C.

EJEMPLO 39. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-(N-etilcarbamiloxi) bencenosulfonilo

15 Este compuesto es preparado con una conversión del 68% haciendo reaccionar fluoruro de 3,5-dicloro-4-hidroxi-bencenosulfonilo e isocianato de etilo en presencia de una pequeña cantidad de trietilamina, y recristalizando el producto a partir de CCl_4 ; p. de f. 127'5-128'5°C.

EJEMPLO 40. Fluoruro de 3-cloro-4-(N-fenilcarbamiloxi) bencenosulfonilo

20 Cantidades equimolares de fluoruro de 3-cloro-4-hidroxi-bencenosulfonilo e isocianato de fénilo se hacen reaccionar utilizando trietilamina como catalizador. El producto (64% de conversión) es recristalizado a partir de acetato de etilo; p. de f. 99-104°C.

25 EJEMPLO 41. Fluoruro de 3-cloro-4-(N-o-clorofenilcarbamiloxi) bencenosulfonilo

Este compuesto se prepara con una conversión del 69% sustituyendo el reaccionante de isocianato del ejemplo anterior por isocianato de 2-clorofenilo; p.f. 105-106°C.

30 En los 6 ejemplos siguientes, los compuestos indicados



son preparados como en los ejemplos anteriores, haciendo reaccionar el fluoruro de bencenosulfonilo sustituido apropiado con el compuesto adecuado de isocianato.

EJEMPLO 42. Fluoruro de 3-cloro-4-(N-p-clorofenilcarbami-
loxi)bencenosulfonilo

5

Conversión, 66%; p. de f. 141-142°C

EJEMPLO 43. Fluoruro de 3-cloro-4-(N-m-clorofenilcarbami-
loxi)bencenosulfonilo

Conversión, 82%; p. de f. 105-107°C

10 EJEMPLO 44. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-(N-m-clorofenilcarba-
miloxi)bencenosulfonilo

Conversión, 58%; p. de f. 92'5-93'5°C

EJEMPLO 45. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-(N-p-clorofenilcarba-
miloxi)bencenosulfonilo

15

Conversión, 87%; p. de f. 137-139°C

EJEMPLO 46. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-(N-o-clorofenilcarba-
miloxi)bencenosulfonilo

Conversión, 38%; p. de f. 140-142°C

20 EJEMPLO 47. 2-fluoro-4-fluorosulfonilfenil N-m-clorofenil-
carbamato

Conversión 13%; p. de f. 126-132°C

EJEMPLO 48. Fluoruro de 3-cloro-4-(N,N-dimetiltiocarbami-
loxi)bencenosulfonilo

25

Una disolución de fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibence-
 nosulfonilo (0'15 moles), cloruro de dimetiltiocarbamilo
 (0'15 moles) y trietilamina (0'23 moles) en benceno es so-
 metida a reflujo durante 2 horas. El precipitado de clorhi-
 drato de trietilamina subproducto es separado del filtrado,
 y el producto es recristalizado a partir de hexano (65%
 30 de conversión); p. de f. 155-156°C.

342708



EJEMPLO 49. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-(N,N-dimetiltiocarbamiloxi) bencenosulfonilo

Este compuesto es producido con una conversión de 42'5% por el método del ejemplo anterior, utilizando fluoruro de 3,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo como reaccionante de derivado de fenol; p. de f. 143-145°C.

EJEMPLO 50. Fluoruro de 3-cloro-4-(N,N-dietiltiocarbamiloxi) bencenosulfonilo

Cantidades equimolares de fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo, trietilamina y cloruro de dietilcarbamiloxi se hacen reaccionar en benceno a reflujo para preparar este producto (59'5% de conversión); p. de f. 86'5-87'5°C.

EJEMPLO 51. Fluoruro de 3-cloro-4-hidroxi-5-nitrobencenosulfonilo

Se añade ácido nítrico (90% de conc., 1'25 moles) a fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo a 35-45°C. El producto es recristalizado a partir de hexano (55'6% de conversión); p. de f. 82-83'5°C.

EJEMPLO 52. Fluoruro de 3-nitro-4-hidroxibencenosulfonilo

W. Steinkopf, J. prakt. Chem. 117, 61 (1927).

EJEMPLO 53. Fluoruro de 3-amino-4-hidroxibencenosulfonilo

W. Steinkopf, J. prakt. Chem. 117, 62 (1927).

EJEMPLO 54. Fluoruro de 3-amino-5-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo

Fluoruro de 3-cloro-4-hidroxi-5-nitrobencenosulfonilo en disolución en etanol es hidrogenado en un autoclave Parr utilizando catalizador de níquel Raney. El catalizador es separado de la disolución y el producto es precipitado por adición de agua (88'5% de conversión); p. de f. 115-118°C.

EJEMPLO 55. (A) Fluoruro de 4-hidroxi-2-metil-3-nitroben-
.. cenosulfonilo

(B) Fluoruro de 2-hidroxi-4-metil-3-nitroben-
nosulfonilo

5 Se añade ácido fluorosulfónico (1'64 moles) a 3-metil-
2-nitrofenol (0'33 moles) a 35-40°C. Después de reposar du-
rante toda la noche a temperatura ambiente, la mezcla se
vierte sobre hielo, y el producto es separado por filtra-
ción, lavado con agua fría y recristalizado a partir de
10 CCl₄, para dar dos fracciones cristalinas: isómero A (25'8%
de conversión), p. de f. 127-129°C; e isómero B (9'7% de
conversión), p. de f. 78-80°C. Las estructuras isoméricas
son confirmadas por sus espectros infrarrojos.

EJEMPLO 56. Fluoruro de 3,5-dicloro-4-(p-nitrobenzoiloxi)
bencenosulfonilo

15 Cantidades equimolares de fluoruro de 3,5-dicloro-4-
hidroxibencenosulfonilo, trietilamina y cloruro de p-nitro-
benzoilo se hacen reaccionar en disolución en benceno a
10-15°C durante una hora. La conversión en producto es de
20 96%; p. de f. 135-137°C.

Los dos compuestos que siguen son preparados de una
forma similar sustituyendo el derivado de fenol de la reac-
ción precedente por el derivado de fenol apropiado. Los
productos son recristalizados a partir de acetonitrilo.

25 EJEMPLO 57. Fluoruro de 3-cloro-4-(p-nitrobenzoiloxi) bence-
nosulfonilo

Conversión, 64%; p. de f. 158-160'5°C.

EJEMPLO 58. Fluoruro de 2,5-dicloro-4-(p-nitrobenzoiloxi)
bencenosulfonilo

30 Conversión, 33%; p. de f. 160-162'5°C.



EJEMPLO 59. Fluoruro de 3-cloro-4-(metanosulfonilo)bence-
nosulfonilo

Cantidades equimolares de fluoruro de 3-cloro-4-hi-
droxibencenosulfonilo, trietilamina y cloruro de metanosul-
5 fonilo se hacen reaccionar en disolución en benceno a re-
flujo. El clorhidrato de trietilamina subproducto es sepa-
rado por filtración, y el benceno es separado del filtrado.
El producto se disuelve en etanol, se trata con carbón ac-
tivado y es precipitado por adición de agua (64% de conver-
10 sión); p. de f. 52-54°C.

EJEMPLO 60. Fluoruro de 3-cloro-4-(N,N-dimetilsulfamiloxi)
bencenosulfonilo

Cantidades equimolares de fluoruro de 3-cloro-4-hi-
droxibencenosulfonilo, trietilamina y cloruro de N,N-dime-
15 tilsulfamilo son agitadas en disolución en acetonitrilo du-
rante dos horas, a reflujo. Después de enfriarla, la mez-
cla es filtrada y el filtrado es concentrado en vacío. El
residuo es lavado con agua y recristalizado a partir de
etanol (58% de conversión); p. de f. 101-102°C.

20 EJEMPLO 61. 2,6-dicloro-4-fluorosulfonilfenoxitributiles-
taño

Una disolución de etóxido de sodio (0'155 moles) en
etanol es añadida a una disolución en etanol de fluoruro de
3,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo. Después de 2 horas
25 a temperatura ambiente, el etanol es separado por destila-
ción en vacío, dejando una sal de sodio del derivado de fe-
nol. Este compuesto es puesto en suspensión en tolueno al
que se añade cloruro de tributilestaño (0'15 moles), y
después se somete a reflujo durante 8 horas. La mezcla es
30 filtrada y el tolueno es separado del filtrado en vacío. El

producto (87'5% de conversión) es un líquido, de n_D²⁶
1'5346. ..



Ensayos de actividad fitotóxica

5 Los compuestos anteriores fueron sometidos a ensayo
para determinar sus características de causar un efecto en
las plantas, aplicándolos a plantas representativas en con-
centraciones típicas determinadas, es decir, 0'112, 1'12 y
11'2 kg. del agente al que la planta es sensible, por hec-
10 tárea. Se determinaron las actividades de desfoliación y
desección en la Planta de habichuela Black Valentine. La
actividad herbicida se determinó midiendo la muerte de
seis plantas, específicamente la glicina Lincoln, la ipomea
Azul Celeste, el rábano Scarlet Globe, la avena Clinton,
15 la habichuela Black Valentine y la planta de arroz PI
8970. Los compuestos fueron sometidos a ensayo en uno cual-
quiera de tres medios de vehículo, es decir, en forma de
una dispersión en agua o en forma de una disolución en
aceite o de una disolución en acetona, a concentraciones
20 del compuesto que variaban entre aproximadamente 0'01% y
aproximadamente 0'1% en peso de la mezcla. Los compuestos
que muestran el mayor grado de actividad en cada una de di-
chas categorías de acción sobre la planta son tabulados en
las Tablas I, II y III siguientes.

25

342708

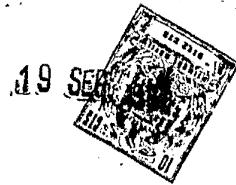


TABLA I

ACTIVIDAD DE DESFOLIACION

Ejem- plo N ^o	Tanto por ciento de desprendimiento (%/días) a concentración de	0,112 kg/ha	1,12 kg/ha	11,2 kg/ha
5	1	100/14		
	3			100/7
	4			100/14
	5			100/7
	7	75/21		
	8	100/21		
	10 B		87/21	
	11	100/21		
	12	100/14		
	10	14		
15				100/14
16		87/14		
18				100/14
19			50/21	
20				100/21
21			50/14	
22			87/14	
23			87/14	
24			50/21	
15	25	50/21		
	26	100/21		
	27		75/21	
	28	37/21		
	29		87/21	
	30		100/21	
	31		50/21	
	32	50/21		
	33		87/21	
	34		75/21	
20	36			100/14
	37	62/21		
	39	50/21		
	41		50/14	
	42		62/21	
	43	100/21		
	44	62/14		
	45	75/14		
	46	50/7		
	47		50/21	
25	48		100/21	
	49		75/21	
	50		62/14	
	51	100/21		
	52		50/7	
30	55 A		87/14	
	55 B		75/14	
	56		100/14	
	57		50/21	
	58		50/21	
	59			100/14
	60			100/14
	61			100/14

342708

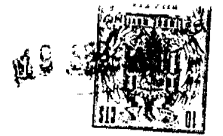


TABLA II

ACTIVIDAD DE DESECACION

Ejem- plo N°	Tanto por ciento de desecación (%/días) a concen- tración de	Tanto por ciento de desecación (%/días) a concen- tración de		
		0,112 kg/ha	1,12 kg/ha	11,2 kg/ha
5	1	100/2		
	3			100/1
	4			100/1
	5			80/4
	7	80/4		
	8	100/1		
	9			100/0,125
	10 A		100/3	
	10 B		100/7	
	11	100/1		
	10	12		
13				100/1
14				100/3
15				100/0,125
16		90/4		
17				100/1
18				100/1
19				100/1
20				100/1
21				100/0,125
22		80/2		
15	23		100/1	
	24		100/1	
	25		100/3	
	26		100/2	
	27			100/1
	28		100/1	
	29		90/4	
	30	50/7		
	31			100/1
	32		100/3	
	20	33		100/3
34		70/3		
36				100/4
37		60/3		
39		100/7		
40			100/3	
41			100/1	
42			100/3	
43			100/1	
44		100/3		
25		45		100/3
	46	80/3		
	47		60/4	
	48		100/2	
	49			100/3
	50		100/3	
	51	90/3		
	52		100/0,125	
	55 A		100/0,21	
	55 B		100/0,21	
	30	56		90/7
57				100/1
59				90/3
60				100/1
61			100/0,125	

342708

TABLA III
ACTIVIDAD HERBICIDA



Ejemplo Nº	Concentración	
	0,112 kg/ha	1,12 kg/ha
1	B	A
3	C	B
4	C	B
5	C	A
7	B	A
8	B	A
10 A	C	A
10 B	C	A
11	B	A
15	C	B
16	C	B
17	C	B
19	C	B
22	B	A
23	C	A
24	C	A
25	C	B
26	C	B
28	B	B
29	C	B
32	C	B
33	C	A
34	C	B
35	C	C
37	C	A
38	C	C
39	C	A
40	C	A
41	C	B
42	C	B
43	B	A
44	C	A
45	B	A
46	C	B
47	C	A
56	C	B
61	C	B

Clave: A = actividad excelente (80-100 de muertes, aprox.)
 B = buena actividad (63-79% de muertes, aprox.)
 C = actividad moderada (35-62% de muertes, aprox.)

25

342708

1954
113511

Fué sorprendente comprobar que los ejemplos 2 y 6 (derivados clorosulfonados de fenol), ejemplo 9 (fenol fluorosulfonado que no tenía ningún otro sustituyente) y ejemplos 53 y 54 (fenoles fluorosulfonados que tenían un sustituyente amínico) mostraron muy poca actividad fitotóxica al ser sometidos a los ensayos anteriores de acción sobre la planta.

Se entiende, naturalmente, que los ejemplos anteriores del ensayo de compuestos realizados en la presente invención se han dado con fines de clasificación e ilustración únicamente, y no quiere decirse que limitan el objeto de la invención, que está definido por las reivindicaciones anexas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 7 de Julio de 1.966, bajo el Nº 563.357, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

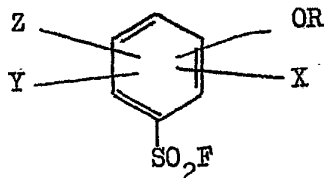
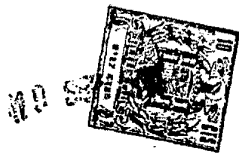
25 1.- Un método para destruir y combatir la vegetación, que comprende tratar la vegetación con una cantidad fitotóxica de un derivado fluorosulfonado de fenol de la fórmula

30

342708

16.9.67.

- 23 -



5

en la que X está seleccionado del grupo que consta de Cl, Br, F, I, OH, OCH₃, CF₃, CCl₃, NO₂ y radicales alcohilo que tienen de uno a ocho átomos de carbono; Y está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y cualquiera de los sustituyentes representados por X; Z está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y cualquiera de los sustituyentes representados por X; y R está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y CH₃, O=CCH₂Q, O=CCHQ₂ y O=CCQ₃, donde Q es F, Cl, Br, ó I; O=COC_nH_{2n+1}, O=CC_nH_{2n+1} y CH₂CH₂OR', donde n es un número entero de 1 a 8 y donde R' es cualquiera de los sustituyentes anteriores representados por R; O=CNR₁R₂ y S=CNR₁R₂, donde R₁ y R₂ están independientemente seleccionados del grupo que consta de hidrógeno, radicales alcohilo que tienen de uno a ocho átomos de carbono, fenilo, clorofenilo y diclorofenilo, O=SR₃,
 " 0
 " 0
 donde R₃ está seleccionado del grupo que consta de NR₁R₂ y radicales alcohilo, fluoroalcohilo y cloroalcohilo que tienen de uno a ocho átomos de carbono; y Sn(R'')₃, donde R'' es un radical alcohilo que tiene de uno a ocho átomos de carbono.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 3-cloro-4-hidroxibencenosulfonilo.

342708



3.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 3,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo.

5 4.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 2,5-dicloro-4-hidroxibencenosulfonilo.

5.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 3-fluoro-4-hidroxibencenosulfonilo.

10 6.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 3-cloro-4-acetiloxibencenosulfonilo.

15 7.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 3-cloro-4-(o-clorobenzoiloxi)bencenosulfonilo.

8.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 3-cloro-4-(N-etilcarbamiloxi)bencenosulfonilo.

20 9.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 3,5-dicloro-4-(N-etilcarbamiloxi)bencenosulfonilo.

10.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 3-cloro-4-(N-m-clorofenilcarbamiloxi)bencenosulfonilo.

25 11.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 3,5-dicloro-4-(N-m-clorofenilcarbamiloxi)bencenosulfonilo.

30 12.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 3,5-dicloro-4-(N-p-clorofenilcarbamiloxi)bencenosulfonilo.

19 SEP 1957

13.- Un método según la reivindicación 1, en el que el derivado fluorosulfonado de fenol es fluoruro de 3-cloro-4-etilcarbonildioxibencenosulfonilo.

14.- Un método para destruir y combatir la vegetación.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 SEP 1957

10

P.A.

Alberca de Elizabeth
for [unclear]

342708

16.9.67.
A.F.A.