

356201

P.- 39.007

1.197 F/E



SEP. 1968

10 SEP. 1968

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de ROUSSEL-UCLAF, sociedad anónima francesa, establecida en 35 Boulevard des Invalides, París, Francia  
por:

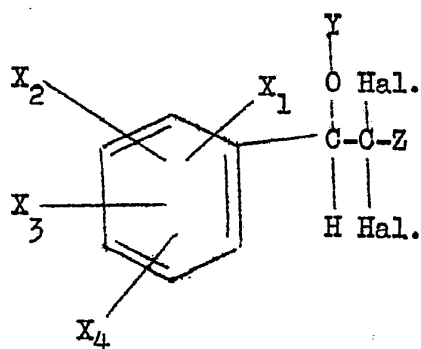
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS PESTICIDAS"  
(Clase Internacional A01n C07c)

=====

El invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de nuevos compuestos orgánicos halogenados pesticidas.

5 El invento tiene más particularmente por objeto un procedimiento de preparación de los compuestos orgánicos halogenados pesticidas, derivados del 1-fenil 2,2 dihalógeno etanol, de fórmula general I:

28.8.68.



(I)



5

donde X<sub>1</sub> representa hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un alcoholo inferior, eventualmente sustituido, tal como un trifluorometilo, o un alcoholoxilo inferior, X<sub>2</sub> idéntico a X<sub>1</sub> o diferente de X<sub>1</sub>, representa hidrógeno, un átomo de halógeno, un alcoholo inferior eventualmente sustituido o un alcoholoxilo inferior, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub>, idénticos o diferentes uno de otro e idénticos o diferentes de X<sub>1</sub> y/o de X<sub>2</sub>, representan hidrógeno o un átomo de halógeno, Y representa hidrógeno, un alcoholo inferior, un acilo inferior o un grupo derivado de un ácido mineral, tal como un grupo nitro, Z representa hidrógeno o un alcoholo inferior, Hal. representa un átomo de cloro, de bromo o de yodo, conservando en lo que sigue X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, Y, Z y Hal. el mismo significado.

20

Los compuestos de fórmula I presentan un gran interés industrial. Están dotados, en efecto, de notables propiedades pesticidas, especialmente fungicidas, insecticidas, herbicidas. Las propiedades fungicidas de estos compuestos pueden ser puestas de manifiesto por pruebas sobre alternaria, botritis, fitoftora, erisife y fusarium; sus propiedades insecticidas por pruebas sobre drosophila, carcoma y cucaracha; sus propiedades herbicidas por pruebas sobre judías, trébol, agróstido, avena, crisantemo, lino y mostaza. Detalles sobre el proceso de estas pruebas y sobre los resultados que proporcionan con un cierto número de compuestos (I), se dan más ade

30

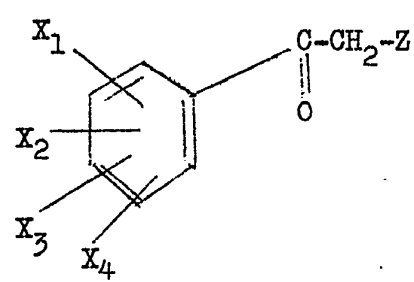


lante.

La actividad herbicida de postemergencia y de preemergencia de los compuestos de fórmula I permite utilizar los como herbicidas selectivos o como herbicidas totales, según las dosis empleadas y las especies vegetales tratadas. Para su utilización como pesticidas, los compuestos de fórmula I son asociados eventualmente con uno o varios otros compuestos activos. En general, se mezclan con los agentes auxiliares clásicos utilizados en tal caso, tales como: disolventes, aceites minerales u orgánicos, agentes tensioactivos, catiónicos, aniónicos o no iónicos, agentes que aumentan la adherencia, polvos inertes tales como talco, arcillas, silicatos, kieselguhr, etc. Se pueden presentar especialmente en forma de polvos, granulados, suspensiones, emulsiones o soluciones.

El procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula I, objeto del invento, se caracteriza esencialmente porque se hace actuar un halógeno sobre un derivado sustituido de la acetofenona, de fórmula general (II):

20

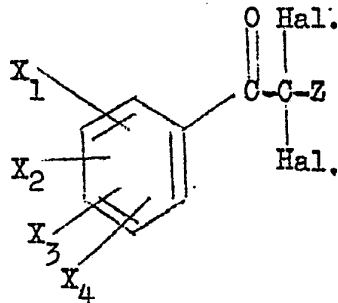


(II)

25

Se obtiene el derivado sustituido 2,2-dihalogenado correspondiente de la acetofenona (III):

23.10.68.



10 se reduce la función cetona de este compuesto a función alcohol secundario con ayuda de un agente reductor o de un sistema reductor convenientemente elegido, se eterifica o esterifica eventualmente la función alcohol formada y se obtiene el compuesto correspondiente, (I), deseado.

El procedimiento del invento puede ser caracterizado todavía por los puntos señalados a continuación, tomados separadamente o en combinaciones diversas.

15 La halogenación en posición 2 de la acetofenona sustituida, (II), se efectúa, de preferencia, por acción de halógeno (cloro, bromo o yodo) sobre este compuesto. Esta halogenación se efectúa en tiempos y a temperaturas que varían con el halógeno utilizado y con la acetofenona, (II), empleada.

20 En el caso de la cloruración, se obtienen, en general, buenos resultados fijando la temperatura de reacción a un valor comprendido entre 75°C y 175°C.

25 La halogenación se efectúa, o bien sin incorporación de disolvente orgánico, o bien en presencia de un disolvente orgánico que no reacciona con los halógenos.

La purificación del producto bruto puede efectuarse especialmente por rectificación, cromatografía o cristalización en un disolvente o una mezcla de disolventes convenientes.



La reducción de la función cetona de los compuestos, (III), a función alcohol secundario se efectúa ventajosamente por el método de Meerwein-Ponndorff. Para efectuar esta reducción, se utiliza, de preferencia, un alcoholato de aluminio tal como el isopropilato o el terbutilato, como donador de hidrógeno un alcohol secundario tal como el isopropanol o el ciclohexanol y se desplaza el equilibrio de reacción eliminando por destilación la cetona formada. Esta reducción se efectúa, o bien en el seno de un disolvente orgánico como el benceno o el tolueno, o bien utilizando un exceso importante de alcohol, desempeñando entonces el alcohol a la vez la misión de disolvente y de reactivo. La reducción de la función cetona de los compuestos, (III), puede ser efectuada igualmente por acción de otros agentes reductores tales como los borohidruros metálicos o el platino.

La eterificación o la esterificación de la función alcohol secundario, obtenida por reducción de la función cetona, se efectúa por los métodos clásicos. La eterificación se efectúa especialmente haciendo actuar sobre el alcohol un halogenuro de alcohilo o un sulfato de alcohilo en presencia de un agente básico. En ciertos casos, es ventajoso utilizar un método de eterificación más suave. Es así como los éteres etílicos de los compuestos, I, pueden ser preparados por acción del fluoroborato de trietiloxonio.

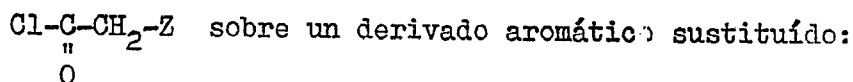
Para esterificar el alcohol, se hace actuar, por ejemplo, un ácido convenientemente elegido o un derivado funcional de este ácido tal como cloruro, anhídrido simétrico o mixto sobre el alcohol, de preferencia en presencia de un agente básico, especialmente de una base terciaria. Los ésteres nítricos del alcohol secundario obtenido por reducción de la ce-

23.10.68.

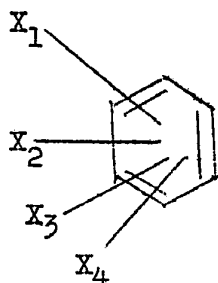


tona son preparados por acción del ácido nítrico sobre los alcoholes correspondientes, de preferencia en presencia de un agente deshidratante tal como el ácido sulfúrico concentrado o el anhídrido acético.

5 Las cetonas (II) se obtienen por diversos métodos clásicos. Es cómodo para prepararlas utilizar la reacción de Friedel y Crafts, haciendo reaccionar un cloruro de acilo



10



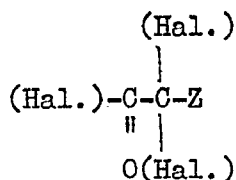
(IV)

15 en presencia de cloruro de aluminio. En ciertos casos, la reacción de Friedel y Crafts conduce a una mezcla de cetonas isómeras. Es así, por ejemplo, como la acción del cloruro de acetilo sobre el 4-clorotolueno, en presencia de cloruro de aluminio, conduce a la obtención de una mezcla que contiene

20 aproximadamente 80% de 2'-cloro 5'-metilacetofenona y 20% de 2'-metil 5'-cloroacetofenona. El producto obtenido puede ser utilizado, después de su transformación según el procedimiento del invento, para usos pesticidas.

25 El invento comprende una variante del procedimiento citado, variante que se caracteriza esencialmente porque se efectúa la acilación de un derivado bencénico sustituido, de fórmula general IV, según el método de Friedel y Crafts, haciendo actuar sobre el compuesto IV un halogenuro del ácido dihalógeno acético sustituido, de fórmula general V:

23.10.68.



(V)

5 en la cual (Hal.) y Z conservan el significado antes citado, en presencia de un catalizador, tal como especialmente el cloruro de aluminio, para obtener el compuesto de fórmula general III, y luego se continúa como se ha descrito más arriba.

10 Aparte del cloruro de aluminio, se puede utilizar especialmente, como catalizador, para efectuar la reacción de Friedel y Crafts, el trifluoruro de boro, el ácido fluorhídrico o el ácido sulfúrico.

15 Esta variante es particularmente ventajosa en el caso en que la aplicación del procedimiento del invento conduce a una mezcla difícilmente separable de cetonas mono, di y trihalogenadas en posición 2.

20 El invento tiene por objeto, además, métodos de lucha contra plagas que utilizan composiciones pesticidas, especialmente fungicidas, insecticidas, herbicidas, que contienen como materia activa uno por lo menos de los compuestos de fórmula I.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento, sin limitarlo no obstante.

Preparación: 2'-cloro 5'-metilacetofenona

25 En 126,5 g de 4-clorotolueno  $\sqrt{\text{producto descrito por B. ARONHEIM y G. DIETRICH Ber. 8, 1402 (1875)7}$ , se introducen 154 g de cloruro de aluminio y luego en una hora aproximadamente 90 g de cloruro de acetilo. Se eleva la temperatura del medio de reacción a 75°C por aportación de calorías exteriores y se mantiene esta temperatura durante una hora. Se en

30

23.10.68.



fría la mezcla de reacción, se vierte en una mezcla de hielo y de solución acuosa de ácido clorhídrico, se extrae la solución acuosa con éter sulfúrico, se lavan con agua los extractos etéreos reunidos, se secan, se concentran a sequedad bajo presión reducida, se rectifica el residuo y se obtienen 106 g de 2'-cloro 5'-metil acetofenona Eb = 110°C bajo 4 mm de mercurio.

De acuerdo con su espectro R.M.N., este producto contiene aproximadamente 20% de 2'-metil 5'-cloroacetofenona.

Ejemplo I: 1-(2'-clorofenil) 2,2-dicloroetanol

(I) Con  $X_1 = \text{Cl}$  en 2',  $X_2 = X_3 = X_4 = \text{H}$ ,  
 $Y = \text{H}$ , Hal. = Cl, Z = H

Etapas A: 2,2,2'-tricloro acetofenona

En un recipiente tarado se introducen 1560 g de 2'-cloroacetofenona, producto descrito por R.E. BOWMAN Soc. 322 (1950) y se hace burbujear una corriente de cloro gaseoso en el seno del líquido. La temperatura del medio de reacción se eleva espontáneamente a 130°C en una hora aproximadamente. Se lleva entonces la temperatura del medio de reacción a 155°C por aportación de calorías exteriores y se mantiene esta temperatura continuando el burbujeo de cloro, hasta que el medio de reacción no absorbe más cloro, es decir, hasta peso constante del matraz. Se enfría la mezcla de reacción, se rectifica y se obtienen 2260 g de 2,2,2'-tricloroacetofenona Eb = 112-113°C bajo 1 mm de mercurio,  $n_D^{20} = 1,5670$ .

Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

Análisis:  $\text{C}_8\text{H}_5\text{OCl}_3 = 223,5$

Calculado: C% 42,99    H% 2,25    Cl% 47,59

Hallado :    43,0            2,2            47,5.

28.8.68.



Etapa B: 1-(2'-clorofenil)2,2-dicloroetanol

En 6 litros de isopropanol, se introducen 2 kg de isopropilato de aluminio, luego 2,21 kg de 2,2,2'-tricloroacetofenona en solución en 2,21 L de isopropanol. Se calienta la mezcla de reacción hasta comienzo de destilación, se regula el caldeo de manera que se recojan aproximadamente 6 litros de destilado en nueve horas. Se introducen 4,6 L de isopropanol y se continúa destilando con el mismo caudal. Se recogen así cuatro litros de destilado en seis horas. En este momento, es decir, al cabo de 15 horas de destilación aproximadamente, el destilado no contiene prácticamente más acetona. Se enfría la mezcla de reacción, se vierte sobre una mezcla de hielo y de solución acuosa de ácido clorhídrico, se extrae la solución acuosa con éter isopropílico, se reúnen los extractos etéreos, se lava con agua la solución orgánica obtenida, se seca, se concentra a sequedad bajo presión reducida, se rectifica el residuo y se obtienen 2,07 kg de 1-(2'-clorofenil) 2,2-dicloroetanol,  $E_b = 127^{\circ}\text{C}$  bajo 4 mm de mercurio,  $n_D^{25} = 1,5675$ .

Este compuesto es idéntico al obtenido por otra vía por H.L.HALLER y Coll.Am. Soc. 67, 1591 (1945).

Ejemplo II: 1-(3'-clorofenil) 2,2-dicloroetanol

(I) con  $X_1 = \text{Cl}$  en 3',  $X_2 = X_3 = X_4 = \text{H}$ ,  $Y = \text{H}$  Hal. = Cl,  $Z = \text{H}$

Etapa A: 2,2,3'-tricloroacetofenona

En un recipiente tarado que contiene 1114 g de 3'-cloroacetofenona producto descrito por J.C.E.SIMPSON y Coll. Soc. 646 (1945), se hace burbujear una corriente de cloro gaseoso. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva espontáneamente a  $140^{\circ}\text{C}$  durante aproximadamente una hora

28.8.68.



y 40 minutos. La exotermicidad se debilita entonces y se mantiene la mezcla de reacción a 155°C por aportación de calorías exteriores, continuando el burbujeo de cloro. Cuando se ha absorbido la cantidad teórica de cloro, lo que se verifica por pesaje, se detiene el burbujeo de cloro y luego se desgasifica el medio de reacción colocándolo bajo presión reducida. El producto así desgasificado es entonces rectificado y se obtienen 1554 g de 2,2,3'-tricloroacetofenona, Eb = 120°C bajo 4 mm de mercurio,  $n_D^{20} = 1,5795$ .

10 Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

Análisis :  $C_8H_5OCl_3 = 223,5$

Calculado : C% 42,99 H% 2,24 Cl% 47,59

Hallado : 43,2 2,4 47,3

15 Etapa B: 1-(3'-clorofenil) 2,2-dicloroetanol

En 4,6 litros de isopropanol, se introducen 1,530 kg de isopropilato de aluminio, luego una solución de 1,150 kg de 2,2,3'-tricloro acetofenona en 1,150 L de isopropanol. Se calienta la mezcla de reacción bajo agitación con objeto de destilar sucesivamente la acetona formada y manteniendo el volumen de reacción constante por introducción simultánea de isopropanol. Al cabo de cinco horas aproximadamente, el destilado no contiene prácticamente más acetona. Se enfría la mezcla de reacción, se vierte en una mezcla de hielo y de solución acuosa de ácido clorhídrico. Se separa la fase orgánica por decantación, se extrae la fase acuosa con éter isopropílico, se reúnen los extractos con la fase orgánica principal, se lava con agua la solución orgánica obtenida, se seca, se concentra a sequedad bajo presión reducida, se rectifica el residuo y se obtienen 997 g de 1-(3'-clorofenil)2,2-dicloroetanol, 28.8.68.



Eb = 146°C bajo 8 mm de mercurio,  $n_D^{20} = 1,5735$ .

Este compuesto es idéntico al obtenido por otra vía por J.M.NICHOLS, E.P.936 979.

5 Ejemplo III: 1-(2'-cloro 5'-metilfenil)2,2-dicloro-  
roetanol (I) con  $X_1 = Cl$  en 2',  $X_2 =$   
 $CH_3$  en 5',  $X_3 = X_4 = H$ ,  $Y = H$ , Hal.  
 $= Cl$ ,  $Z = H$

Etapa A: 2,2,2'-tricloro 5'-metil acetofenona

10 En un recipiente tarado, se calientan a 120°C,  
400 g de 2'-cloro 5'-metil acetofenona y se hace burbujear una  
corriente de cloro gaseoso hasta que la mezcla de reacción  
haya absorbido aproximadamente 105% de la cantidad teórica de  
cloro, o sea 168,4 g (lo que se verifica por pesaje). Se enfría  
la mezcla de reacción, se rectifica y se obtienen 250 g de  
15 2,2,2'-tricloro 5'-metilacetofenona, Eb = 117°C bajo 1,5 mm  
de mercurio que se utiliza tal cual para la etapa siguiente.

Este producto contiene 2,2,5'-tricloro 2'-metila-  
cetofenona, observable en el espectro R.M.N.

20 Por lo que se sabe, la 2,2,2'-tricloro 5'-metila-  
cetofenona no está descrita en la bibliografía.

Etapa B: 1(2'-cloro 5'-metilfenil)2,2-dicloroeta-  
no1

25 En 500 cm<sup>3</sup> de isopropanol, se introducen 107 g de  
isopropilato de aluminio y luego 125 g de 2,2,2'-tricloro  
5'-metilacetofenona en solución en 250 cm<sup>3</sup> de isopropanol. Se  
calienta la mezcla de reacción bajo agitación con objeto de  
destilar sucesivamente la acetona formada. Al cabo de aproxi-  
madamente tres horas y 30 minutos, el destilado no contiene  
prácticamente más acetona. Se enfría la mezcla de reacción,  
30 se vierte sobre una mezcla de hielo y de solución acuosa de  
28.8.68.



ácido clorhídrico, se extrae la fase acuosa con cloruro de metileno, se reúnen los extractos clorometilénicos, se lava con agua la solución orgánica obtenida, se seca, se concentra a sequedad bajo presión reducida, se rectifica el residuo y se obtienen 55 g de 1-(2'-cloro 5'-metilfenil)2,2-dicloroetanol, Eb = 170°C bajo 20 mm de mercurio, empleado tal cual para uso como pesticida.

Este producto contiene 1-(2'-metil 5'-clorofenil) 2,2-dicloroetanol.

Por lo que se sabe, el 1-(2'-cloro 5'-metilfenil) 2,2-dicloroetanol, no está descrito en la bibliografía.

Ejemplo IV: 1-(2',5'-diclorofenil) 2,2-dicloroetanol (I) con  $X_1 = Cl$  en 2',  $X_2 = Cl$  en 5',  $X_3 = X_4 = H$ ,  $Y = H$ , Hal. = Cl

Etapa A: 2', 5'-dicloro 2,2-dicloroacetofenona  
En 80 g de 2', 5'-dicloroacetofenona  $\sqrt{\text{producto}}$  descrito por TH. de CRAUW Rec. Trav. Chim. 50, 753 (1931) calentada a 130°C, se hace burbujear una corriente de cloro gaseoso hasta absorción de aproximadamente 30 g de cloro. Se enfría la mezcla de reacción, se rectifica bajo presión reducida y se obtienen 89 g de 2', 5'-dicloro 2,2-dicloroacetofenona, Eb = 107-109°C bajo 0,3 mm de mercurio.

Este compuesto ha sido descrito por STEPANOV, Zhur. Org. Khim. 2(5) 934 (1966).

Etapa B: 1-(2',5'-diclorofenil)2,2-dicloroetanol  
En 120 cm<sup>3</sup> de isopropanol, se introducen 35 g de isopropilato de aluminio y luego 38 g de 2',5'-dicloro 2,2-dicloroacetofenona en solución en 38 g de isopropanol. Se lleva la mezcla de reacción a reflujo y luego se mantiene durante doce horas a esta temperatura. Se elimina entonces, por des-

28.8.68.



1388

tilación, la acetona formada, se enfría la mezcla de reacción a 20°C y se vierte en una mezcla de hielo, agua y ácido clorhídrico. Un producto oleoso se insolubiliza. Se extrae con cloruro de metileno, se seca la solución clorometilénica, se concentra a sequedad, se rectifica el residuo y se obtienen 20 g de 1-(2', 5'-diclorofenil) 2,2-dicloroetanol, Eb = 120° bajo 0,2 mm de mercurio.

Análisis :  $C_8H_6OCl_4 = 259,96$

Calculado : C% 36,96 H% 2,32 O% 6,15 Cl% 54,55

10 Hallado : 37,2 2,3 6,4 54,5

Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

Ejemplo V: 1-(2'-metoxi 5'-clorofenil) 2,2-dicloroetanol (I) con  $X_1 = -OCH_3$  en 2',  $X_2 = Cl$  en 5',  $X_3 = X_4 = H$ ,  $Y = H$ , Hal. = Cl,  $Z = H$

15

Etapas A: 2'-metoxi 2,2,5'-tricloroacetofenona

En 54 g de 2-metoxi 5-cloroacetofenona  $\sqrt{\text{producto}}$  descrito por G. WITTIG Ber. 57 93 (1924) se hace burbujear una corriente de cloro gaseoso. La temperatura se eleva espontáneamente hacia 90°C en 30 minutos aproximadamente. Continuando el burbujeo de cloro, se mantiene la temperatura del medio de reacción a 90°C, durante todavía 40 minutos, por aportación de calorías exteriores. Se enfría la mezcla de reacción, bajo atmósfera de nitrógeno, se añade una mezcla a partes iguales de éter isopropílico y de éter de petróleo, Eb = 65-75°C, se enfría, se aísla por filtración con succión el precipitado formado, se lava, se seca y se obtienen 53,8 g de 2'-metoxi 2,2,5'-tricloroacetofenona, P.F. = 77°C.

25

30  
28.8.68.

Una muestra de este producto es purificada por



cristalización en éter isopropílico, P.F. = 77°C.

Análisis :  $C_9H_7Cl_3O_2 = 253,51$

Calculado : C% 42,7 H% 2,78 Cl% 42,0

Hallado : 43,0 2,9 41,9

5 Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

Etapa B: 1-(2'-metoxi 5'-clorofenil) 2,2-dicloro-  
roetanol

10 En un matraz de fondo redondo equipado con una columna de rectificar y con un refrigerante descendente, se introducen 220 cm<sup>3</sup> de isopropanol, 51 g de isopropilato de aluminio y luego 53 g de 2'-metoxi 2,2,5'-tricloroacetofenona y se calienta la mezcla de reacción de manera que se elimine por rectificación la acetona formada, manteniendo a la vez el  
15 volumen de reacción constante por adición progresiva de isopropanol. Al cabo de 6 horas, no conteniendo el condensado practicamente más acetona, se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se vierte en una mezcla de agua, de  
20 hielo y de ácido clorhídrico. Se extrae con el éter el aceite que se insolubiliza, se lavan con agua los extractos etéreos reunidos, se secan y se concentran a sequedad. El residuo es rectificado bajo presión reducida y se obtienen 27,5 g de 1-(2'-metoxi 5'-clorofenil)2,2-dicloroetanol, Eb = 120,5° bajo 0,1 mm de mercurio.

25 Análisis :  $C_9H_9Cl_3O_2 = 255,55$

Calculado : C% 42,30 H% 3,55 Cl% 41,63

Hallado : 42,3 3,7 41,8

Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

30 De manera análoga a partir de acetofenona o de  
28.8.68.



4'-cloroacetofenona, se obtiene por cloruración, respectivamente 2,2-dicloroacetofenona o 2,2,4'-tricloroacetofenona y luego por reducción con isopropanol en presencia de isopropilato de aluminio, respectivamente el 1-fenil 2,2-dicloroetanol o el 1-(4'-clorofenil) 2,2-dicloroetanol.

Ejemplo VI: 1-(3',4'-diclorofenil) 2,2-dicloroetanol (I, con  $X_1 = Cl$  en 3';  $X_2 = Cl$  en 4';  $X_3 = H$ ;  $Y = H$ ;  $Z = H$ ; (Hal.) = Cl)

Etapa A: 2,2,3',4'-tetracloroacetofenona

En 44 g de 3,4-dicloroacetofenona calentada a 110°C, se hace burbujear una corriente de cloro durante dos horas, luego se rectifica la mezcla de reacción bajo presión reducida. Se obtienen así 45 g de producto bruto, Eb = 169°C, bajo 13 mm de mercurio. Por cristalización en éter de petróleo (Eb. = 65-75°C), se obtiene la 2,2,3',4'-tetracloroacetofenona, P.F. = 53°C.

Análisis :  $C_8H_4Cl_4O = 257,942$

Calculado: % 37,24 H% 1,56 Cl% 54,98

Hallado : 37,3 1,8 55,3

Este compuesto está descrito en la patente belga 619.160.

Etapa B: 1-(3',4'-diclorofenil) 2,2-dicloroetanol

En 200 cm<sup>3</sup> de isopropanol, se introducen 45 g de isopropilato de aluminio, luego una solución de 45 g de 2,2,3',4'-tetracloroacetofenona en 100 cm<sup>3</sup> de isopropanol. Se calienta la mezcla de reacción con objeto de obtener una destilación lenta. Se prosigue el caldeo hasta que el destilado no contenga más acetona. Se enfría y se vierte la mezcla de reacción en una mezcla de agua, de hielo y de ácido clorhídrico. Por extracción de la fase acuosa con cloroformo, elimina-  
23.10.68.





Ejemplo VIII: 1-etoxi 1-(2',5'-diclorofenil)2,2-dicloroetano (I, con  $X_1 = Cl$  en 2';  $X_2 = Cl$  en 5';  $X_3 = H$ ;  $Y = -CH_2-CH_3$ ;  $Z = H$ ; (Hal.) = Cl)

5                    A una solución de 66 g de fluoborato de trietilo  
 xonio (concentración del 80%) (nota) en 305 cm<sup>3</sup> de cloruro  
 de metileno, se añade, bajo atmósfera de nitrógeno, una solu  
 ción de 23 g de 1-(2',5'-diclorofenil)2,2-dicloroetanol en  
 77 cm<sup>3</sup> de cloruro de metileno, y se agita durante dos horas,  
 10 a temperatura ambiente. Se vierte entonces la mezcla de reac  
 ción en una solución acuosa de carbonato de potasio, se eli  
 mina por filtración el fluoborato de potasio formado, luego  
 se separa la fase orgánica por decantación, y se lava con  
 agua. Por extracción con el cloruro de metileno, eliminación  
 15 del disolvente y luego rectificación, se obtienen 21 g de pro  
 ducto bruto, Eb. = 119°C bajo 0,3 mm de mercurio, que se puri  
 fica por cromatografía sobre gel de sílice, lo que proporcio  
 na, después de elución con benceno, 12 g de 1-etoxi 1-(2',5'-  
 diclorofenil) 2,2 dicloroetano.

20 Análisis :  $C_{10}H_{10}Cl_4O = 288$   
 Calculado: C% 41,70 H% 3,50 Cl% 49,25  
 Hallado : 42,10 3,30 49,0

Por lo que se sabe, este compuesto no está descri  
 to en la bibliografía.

25 Nota: El fluoborato de trietiloxonio se puede ob  
 tener especialmente por puesta en aplicación del método des  
 crito por Organic Syntheses, 46,113, Edn. 1966.

Ejemplo IX: 2,2,2',4',5'-pentacloroacetofenona

(III, con  $X_1 = Cl$  en 2';  $X_2 = Cl$  en 4';  
 30  $X_3 = Cl$  en 5';  $Z = H$ ; (Hal.) = Cl).

28.8.68.



En una mezcla de 115 g de 1,3,4-triclorobenceno y de 173 g de cloruro de aluminio, se introduce, a + 10°C, 100 g de cloruro de dicloroacetilo. Se lleva la temperatura del medio de reacción a 100°C y se introducen lentamente 50 g de cloruro de dicloroacetilo. Se mantiene la temperatura del medio de reacción a 100°C durante todavía dos horas y 30 minutos se vierte en una mezcla de agua, de hielo y de ácido clorhídrico. Después de extracción con éter, se evapora el disolvente, se rectifica el residuo y se obtienen 92 g de 2,2,2',4',5'-pentacloroacetofenona, Eb. = 126°C bajo 0,2 mm de mercurio. El producto cristaliza a la temperatura ambiente.

De manera análoga, partiendo de 100 g de 1,2,3-triclorobenceno, se obtienen, después de rectificación del producto bruto, 73 g de 2,2,2',3',4'-pentacloroacetofenona, Eb. = 122°C bajo 0,4 mm de mercurio. El producto cristaliza a temperatura ambiente.

Por lo que se sabe, la 2,2,2',4',5'-pentacloroacetofenona y la 2,2,2',3',4'-pentacloroacetofenona no están descritas en la bibliografía.

De manera análoga, partiendo de 100 g de p-diclorobenceno, después de cuatro horas de caldeo a 110°C, se obtienen, después de rectificación, 100 g de 2,2,2',5'-tetracloroacetofenona, Eb. = 109°C bajo 0,2 mm de mercurio. La preparación de este compuesto por otra vía se describe en el ejemplo IV. Este compuesto está descrito en la bibliografía (B.I. STEPANOV y Coll., Zhur. org. Khim. 2(5) 934 (1966).

Estas cetonas sirven para preparar, por reducción, los alcoholes correspondientes.

Ejemplo X: Preparación de diversas cetonas, III

De manera análoga a la descrita en el ejemplo VI, .  
28.8.68.



etapa A, se preparan las cetonas, III, siguientes: la 2,2-dicloro 2',5'-dibromoacetofenona (a); la 2,2-dibromo 2',5'-dicloroacetofenona (b); la 2,2,2'-tricloropropiofenona (c); la 2,2,2',4'-tetracloroacetofenona (d); la 2,2-dicloro 4'-nitroacetofenona (e).

Indicaciones concernientes a la preparación de estos compuestos están resumidas en la tabla A.

Las preparaciones de los alcoholes que corresponden a estas diversas cetonas están resumidas en la tabla B.

28.8.68.

Tabla A (correspondiente al ejemplo X)

Cetonas II	Modo operativo de la halogenación	Cetonas III	Modo de purificación de III	Constantes físicas de III	Rdto de obtención de III	Análisis y varios
2',5'-dibromoacetofenona	2 H. a 120°C	2,2-dicloro 2',5'-dibromoacetofenona (a)	Cromatografía	Eb. = 136°C (0,1 mm /Hg)	68,5%	Después de rectificación: C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O = 346,86 C% H% Br% Cl% Cal. 27,7 1,16 46,08 20,44 Hall. 27,6 1,4 45,6 20,3
2',5'-dicloroacetofenona	Bromo en solución acética 2H. a 60°C lh. en reflujo	2,2-dibromo 2',5'-dicloroacetofenona (b) x	Rectificación	Eb. = 124°C (0,1 mm /Hg)	52,5%	Después de la segunda rectificación: C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O = 346,86 <del>xxx</del> C% H% halógeno % Cal. 27,7 1,16 11,58 /u eq. /1 mgs Hall. 28,3 1,1 11,6 /u eq. /1 mgs
2'-cloropropiofenona	6H. a 140°C	2,2,2'-triclopropiofenona (c)	Rectificación	Eb. = 147°C (21 mm /Hg)	75%	
2',4'-dicloroacetofenona	165°C y después 4H. a 145°C	2,2,2',4'-tetracloroacetofenona (d)	Rectificación	Eb. = 97°C (0,1 mm /Hg)	73,5%	Este producto contiene 2,2,2',4'-pentacloroacetofenona y 2,2',4'-tricloraacetofenona
4'-nitroacetofenona	3H. a 80°C	2,2-dicloro 4'-nitroacetofenona (e) <del>xxx</del>	Rectificación	Eb. = 126°C (0,05 mm /Hg)	79%	Después de la segunda rectificación: C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> = 234,04 C% H% Cl% N% Cal. 41,06 2,15 30,3 5,98 Hall. 41,0 1,9 30,2 5,7





■ compuesto descrito por B.I.STEPANOV y V.F.TRAVEN Zhur.  
org. Khim. 1(10),1896, (1965).

■■ compuesto descrito por G.CAVALLINI y Coll. Boll. Chim.  
Farm. 103 (1), 48, (1964).

5 ■■■ el cloro y el bromo han sido dosificados globalmente,  
sin diferenciación, y el resultado se expresa en micro-  
equivalentes de halógeno por un mg.

Ejemplo XI: Preparación de diversos alcoholes, I

De manera análoga a la descrita en el ejemplo VI,  
10 etapa B, se preparan los alcoholes I, siguientes: el 1-(2',  
5'-dibromofenil)2,2-dicloroetanol (a'); el 1-(2',5'-diclorofe  
nil)2,2-dibromoetanol (b'); el 1-(2'-clorofenil)2,2-dicloropro  
panol (c'); el 1-(2',4'-diclorofenil)2,2-dicloroetanol (d');  
el 1-(4'-nitrofenil)2,2-dicloroetanol (e'); el 1-(2',3',4'-  
15 triclorofenil)2,2-dicloroetanol (f'); el 1-(2',4',5'-triclora  
fenil)2,2-dicloroetanol (g'), compuestos que, por lo que se sa  
be, no están descritos en la bibliografía.

Indicaciones concernientes a la preparación de es  
tos compuestos se resumen en la tabla B.

20 La preparación de las cetonas (a), (b), (c), (d),  
(e) utilizadas para obtener los alcoholes (a'), (b'), (c'),  
(d') y (e') se resume en la tabla A correspondiente al ejem  
plo X.

25 La preparación de las cetonas (f) y (g) utiliza  
das para obtener los alcoholes (f') y (g') se describen en el  
ejemplo IX.

Tabla B (correspondiente al ejemplo XI)

Cetonas III	Alcoholes I	Modo de purificación de I	Constantes físicas de I	Rdto de obtención de I	Análisis y varios
2,2-dicloro 2',5'-dibromoacetofenona (a)	1-(2',5'-dibromofenil)2,2-dicloroetanol (a')	Rectificación	Eb. = 143°C (0,3 mm /Hg)	72,2%	Después de segunda rectificación: C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O = 348,87 Cal. 27,54 H% 1,73 Br% 45,81 Cl% 20,32 Hall. 27,7 1,9 46,0 20,5
2,2-dibromo 2',5'-dicloroacetofenona (b)	1-(2',5'-diclorofenil)2,2-dibromoetanol (b')	Rectificación	Eb. = 134°C (0,3 mm /Hg)	72%	Después de dos rectificaciones: C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O = 348,87 Cal. 27,54 H% 1,73 Br% 45,81 Cl% 20,32 Hall. 27,4 1,9 46,1 20,7
2,2,2'-tricloropropiofenona (c)	1-(2'-clorofenil)2,2-dicloropropanol (c')	Rectificación + recristalización de petróleo	P.F. = 68°C Eb. = 110°C (0,6 mm /Hg)	53%	
2,2,2',4'-tetracloroacetofenona (d)	1-(2',4'-diclorofenil)2,2-dicloroetanol (d')	Cromatografía y luego rectificación	Eb. = 112°C (0,25 mm /Hg)	53%	Este producto contiene aproximadamente 10% de 1-(2',4'-diclorofenil)2,2,2-tricloroetanol
2,2-dicloro 4'-nitroacetofenona (e)	1-(4'-nitrofenil)2,2-dicloroetanol (e')	Empaste éter de petróleo (Eb. = 35°C - 70°C)	P.F. = 92°C	75%	Después de la segunda recristalización en éter de petróleo P.F. = 92°C C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> = 236,05 Cal. 40,71 H% 2,99 Cl% 30,04 N% 5,93 Hall. 41,1 3,3 29,7 5,7



28.8.68.

Tabla B (Continuación)

Cetonas III	Alcoholes I	Modo de purificación de I	Constantes físicas de I	Ráto de obtención de I	Análisis y varios
2,2,3,3,4,4'-pentacloroacetofenona (f)	1-(2',3',4',4'-triclo-rofenil)2,2-diclo-roetanol (f')	Rectificación	Eb. = 130°C (0,4 mm /HG)	74%	$C_8H_5Cl_5O = 294,4$ Cal. 32,64 C% H% 61% Hall. 33,0 1,71 60,22 2,0 59,8
2,2,2',4',5'-pentacloroacetofenona (g)	1-(2',4',5'-triclo-rofenil)2,2-diclo-roetanol (g')	Cromatografía	P.F. = 78°C	36%	$C_8H_5Cl_5O = 294,40$ Cal. 32,64 C% H% 61% Hall. 32,8 1,71 60,22 1,9 60,1





Ejemplo XII: 1-(2'-cloro 5'-nitrofenil)2,2-dicloro-  
roetanol (I, con  $X_1 = \text{Cl}$  en 2';  $X_2 =$   
 $\text{NO}_2$  en 5';  $X_3 = \text{H}$ ;  $Y = \text{H}$ ;  $Z = \text{H}$ ;  
(Hal.) = Cl)

5                    Etapa A: 2,2,2'-tricloro 5'-nitroacetofenona

En 286 g de ácido nítrico (d. = 1,51), se introduce,  
manteniendo la temperatura a 0°C, 28,6 de 2,2,2'-triclo-  
roacetofenona, descrita en el ejemplo I. Se agita durante tres  
horas a 0°C, luego se vierte en una mezcla de agua y de hielo.  
10 Se filtra con succión el precipitado formado, se lava, se se-  
ca, se disuelve en el éter, se lava la solución etérea con  
una solución acuosa de bicarbonato de sodio, se elimina el di-  
solvente, se cristaliza el residuo en una mezcla de éter y de  
éter de petróleo (Eb. = 65°-75°C) y se obtienen 23,8 g de  
15 2,2,2'-tricloro-5'-nitroacetofenona, P.F. = 60°C.

Análisis :  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}_3 = 268,49$

Calculado: C% 35,79 H% 1,50 Cl% 39,6 N% 5,21

Hallado :        35,9        1,7        39,5        5,2

Por lo que se sabe, este compuesto no está des-  
20 crito en la bibliografía.

Etapa B: 1-(2'-cloro 5'-nitrofenil)2,2-dicloroeta-  
nol

En 200 cm<sup>3</sup> de etanol, se introducen 18,5 g de  
2,2,2'-tricloro 5'-nitroacetofenona, y luego 9 g de borohidru-  
25 ro de sodio y se agita durante dos horas a 20°C. Se vierte la  
mezcla de reacción en una solución acuosa de ácido clorhídri-  
co, se deja cristalizar, se aísla por filtración con succión,  
se lava, se seca y se obtienen 15,9 g de 1-(2'-cloro 5'-nitro-  
fenil)2,2-dicloroetanol, P. F. = 82°C.

30                    Una muestra de este producto es purificada por

23.10.68.



rectificación, luego cristalización en una mezcla de éter etílico y de éter de petróleo (Eb. = 65°-75°C), P. F. = 82°C.

Análisis :  $C_8H_6Cl_3NO_3 = 270,506$

Calculado: C% 35,52 H% 2,23 Cl% 39,32 N% 5,17

5 Hallado : 35,5 2,4 39,5 5,4

Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

### Estudio de las propiedades pesticidas de los compuestos I

#### I/ Estudio de las propiedades fungicidas

10 1º Eficacia sobre Alternaria olerácea (prueba de Mac. Callan de germinación de las esporas)

El compuesto a estudiar o el compuesto patrón es incluido, a diferentes dosis, en 1 cm<sup>3</sup> de agua esterilizada, se añaden 1 cm<sup>3</sup> de una suspensión de esporas de Alternaria olerácea ajustada a una concentración de 100.000 esporas/cm<sup>3</sup>. Después de 24 horas, en cámara húmeda a 21°C, se cuenta el número de esporas germinadas y no germinadas.

20 2º Eficacia sobre Botrytis cinerea (método de incorporación en medio nutritivo líquido, desarrollo del micelio)

A 4 cm<sup>3</sup> de medio nutritivo con extracto de avena, se añade 0,5 cm<sup>3</sup> de una suspensión de esporas que contienen 250.000 esporas/cm<sup>3</sup>, luego 0,5 cm<sup>3</sup> de suspensión acuosa del compuesto a estudiar o del compuesto patrón. Después de agitación, los tubos de ensayo son inclinados y almacenados a 20°C durante 6 días. El control recae sobre la observación del desarrollo micélico en la superficie del líquido, con relación a un testigo no tratado.

30 3º Eficacia sobre Fusarium Roseum (método de incorporación en medio nutritivo gelosado, diámetro medio de  
23.10.68.



las colonias)

El compuesto a estudiar y el compuesto patrón son incluidos, a diferentes dosis, en 5 cm<sup>3</sup> de agua esterilizada que son luego incorporados a 45 cm<sup>3</sup> de medio gelosado al extracto de malta. La mezcla se reparte en dos cajas de Petri. Después de solidificación, cuatro pastillas estériles de celulosa enriquecidas por una suspensión de esporas de *Fusarium Roseum* son colocadas en cuatro puntos de cada caja de Petri. El diámetro medio de las colonias sirve de criterio con relación a un testigo contaminado no tratado.

Estas pruebas permiten especialmente poner de manifiesto la actividad contra los hongos de los compuestos de fórmula I sobre *Alternaria olerácea*, sobre *Botrytis Cinerea* y sobre *Fusarium Roseum*.

15 II/ Estudio de las propiedades insecticidas

1º Eficacia sobre *Drosophila melanogaster* (contacto vapor en película sobre vidrio)

Cajas de Petri son provistas de una tapa no hermética susceptible de dejar pasar un producto en estado de vapor. En cada caja de Petri, se introducen 25 a 50 drosofilas y luego se deposita sobre el papel filtro que guarnece la tapa 1 cm<sup>3</sup> de solución acetónica a 5.000 p.p.m. de materia activa, siendo vuelta la superficie tratada hacia arriba. Las drosofilas son alimentadas con un trozo de zanahoria y la prueba se efectúa con luz continua durante 24 horas, a 20°C y aproximadamente 50% de higrometría relativa. Se utiliza 4 cajas de Petri por producto a probar. Se efectúa el recuento de los individuos muertos cada 4 horas durante 24 horas.

2º Eficacia sobre *Calandra granaria* (contacto vapor en película sobre vidrio)

30  
23.10.68.



Cajas de Petri son provistas de una tapa no hermética susceptible de dejar pasar los vapores del producto a ensayar. Sobre estas tapas, se dispone un papel filtro. En cada caja de Petri, se introducen 30 a 50 calandras, luego se deposita sobre el papel filtro un cm<sup>3</sup> de solución acetónica con 5.000 p.p.m. de materia activa, siendo colocada la materia tratada hacia abajo. La prueba tiene lugar en una cámara acondicionada, a 20°C, con 50% aproximadamente de higrometría relativa y bajo una iluminación débil. Se utilizan cuatro cajas de Petri por producto a ensayar. Se efectúa el recuento de los muertos cada 12 horas durante 72 horas.

### 3º Eficacia sobre larvas de Blabera fusca

En matraces de Erlenmeyer de cuello largo, cerrados por una gasa, se introducen 5 larvas de cucaracha que miden de 2,5 a 3 cm en cada Erlenmeyer, luego 2 cm<sup>3</sup> de solución acetónica con 5.000 p.p.m. de materia activa. Se utilizan dos Erlenmeyer por producto a ensayar. Se efectúa el recuento de los muertos dos veces al día durante tres días.

Este estudio permite especialmente poner de manifiesto la actividad insecticida de los compuestos de fórmula I frente a la drosófila, la calandra y larvas de cucaracha.

### III: Estudio de la actividad herbicida de preemergencia y de postemergencia

La actividad herbicida es estudiada sobre diversas especies vegetales que representan grandes familias botánicas, especialmente sobre judías y sobre trébol (familia de las papilionáceas), sobre agróstidos y avena (familia de las gramíneas), sobre crisantemo (familia de las compuestas), sobre lino (familia de las lináceas) y sobre mostaza (familia

23.10.68.



X 1 NOV

de las crucíferas). Los vegetales elegidos son cultivados en recipiente de cultivo de doble fondo con riego por debajo, las especies son colocadas a razón de 20 granos por especie, en líneas espaciadas 3 cm. La mezcla terrosa utilizada comprende 10 volúmenes de tierra franca, y 10 volúmenes de arena de río y dos volúmenes de turba. El cultivo se efectúa a la temperatura de 20°C, siendo el grado de humedad de 50% aproximadamente. La iluminación es asegurada cada día de 6 a 22 horas con ayuda de tubos fluorescentes "luz de día y blanco brillante". El tratamiento de preemergencia se efectúa precisamente después de la siembra. El producto a estudiar se aplica con ayuda de un micropulverizador, a una dosis correspondiente a 10 kg/ha y con una dilución correspondiente a 526 L/ha. El primer riego se efectúa por aspersión, con objeto de arrastrar una parte del producto al nivel de los granos. El tratamiento de postemergencia se realiza después de 21 días de cultivo. El producto a estudiar se aplica con ayuda de un micropulverizador, a la misma dosis y a la misma dilución que para el tratamiento de preemergencia.

El control de preemergencia se efectúa 21 días después del tratamiento. El control de postemergencia se efectúa 15 días después del tratamiento.

En los dos casos, consiste en apreciar el porcentaje de reducción de la vegetación con relación a un testigo no tratado, procediendo al pesaje de las partes aéreas restantes.

Las tablas C y D ofrecen los resultados de los controles de pre y de post-emergencia para un cierto número de compuestos, I

En estas tablas, los resultados están repartidos

23.10.68.



en tres categorías: 100% de reducción de la vegetación, de 5 a 95% de reducción de la vegetación y 0% de reducción de la vegetación.

28.8.68.

23.10.68.

Tabla C (preemergencia)  
Porcentajes de reducción de la vegetación

	Agrósti-do	Avena	Crisantemo	Lino	Mostaza	Trébol
1-(2',-clorofenil)2,2-di-cloropropanol	100%	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	0 %	100 %	100 %
1-(2',4'-diclorofenil) 2,2-dicloroetanol	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	0 %	100 %
1-acetoxi 1-(2',5'-di-clorofenil) 2,2-diclo-roetano	100 %	100 %	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %
1-(2',5'-dibromofenil) 2,2-dicloroetanol	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	5 <sup>a</sup> 95 %	5 <sup>a</sup> 95 %	0 %	100 %





Tabla D (postemergencia)  
Porcentaje de reducción de la vegetación

	Judías	Agróstidos	Avena	Crisantemo	Lino	Mostaza	Trébol
1-(2',4'-diclorofenil) 2,2-dicloroetanol	100 %	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	100 %	100 %	100 %
1-(4'-nitrofenil) 2,2-dicloroetanol	0 %	100 %	0 %	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	100 %
1-acetoxi 1-(2',5'-di- clorofenil) 2,2-diclo- roetanol	0 %	100 %	0 %	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %
1-(2',5'-dibromofenil) 2,2-dicloroetanol	0 %	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	100 %	100 %	100 %
1-(3',4'-diclorofenil) 2,2-dicloroetanol	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	100 %	100 %	100 %
1-(2',5'-diclorofenil) 2,2-dibromoetanol	0 %	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	100 %
1-(2',3',4'-triclorofe- nil) 2,2-dicloroetanol	100 %	100 %	0 %	100 %	100 %	100 %	100 %
1-etoxi 1-(2',5'-diclo- rofenil) 2,2-dicloroeta- no	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	0 %	100 %	100 %	100 %	100 %
1-(2'-cloro 5'-nitrofe- nil) 2,2-dicloroetanol	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	0 %	100 %	5 <sup>a</sup> 95 %	100 %	100 %



Conclusión:

A la dosis de 10 kg/ha los compuestos, I, presentan una actividad herbicida de preemergencia interesante. A la misma dosis, los compuestos, I, manifiestan una notable actividad de postemergencia sobre las dicotiledóneas y sobre agróstidos, y dejan la avena indemne o poco atacada.

5

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 18 de Julio de 1967, bajo el número PV 114.639 y 6 de Junio de 1968, número PV 153.981, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

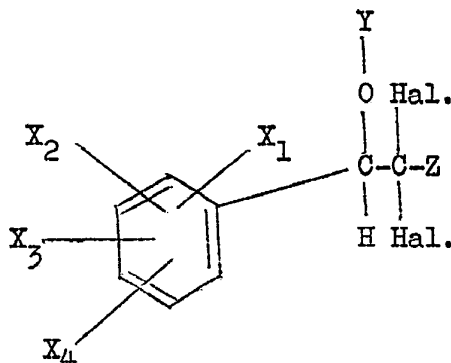
10

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:

15

1.- Un procedimiento de preparación de los compuestos pesticidas de fórmula general



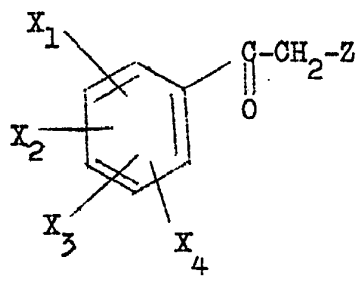
donde X<sub>1</sub> representa hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un alcohilo inferior, eventualmente sustituido tal como

18

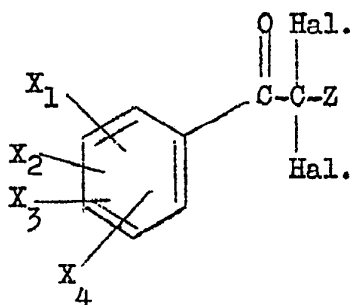
23.10.68.



un trifluorometilo o un alcohiloxilo inferior,  $X_2$  idéntico a  $X_1$  o diferente de  $X_1$ , representa hidrógeno, un átomo de halógeno, un alcohilo inferior eventualmente sustituido o un alcohiloxilo inferior,  $X_3$  y  $X_4$ , idénticos o diferentes uno de otro e idénticos o diferentes de  $X_1$  y/o de  $X_2$ , representan hidrógeno o un átomo de halógeno, Y representa hidrógeno, un alcohilo inferior, un acilo inferior o un grupo derivado de un ácido mineral, tal como un grupo nitro, Z representa hidrógeno o un alcohilo inferior, Hal. representa un átomo de cloro, de bromo o de yodo, caracterizado porque se hace actuar un halógeno sobre un derivado sustituido de la acetofenona, de fórmula general



se obtiene el derivado sustituido 2,2-dialogenado correspondiente de la acetofenona



15 se reduce la función cetona de este compuesto a función alcohool secundario con ayuda de un agente reductor o de un sistema reductor, se eterifica o esterifica eventualmente la función

17

28.8.68.



ción alcohol formada y se obtiene el compuesto deseado.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la halogenación en posición 2 de la acetofenona sustituida se efectúa por acción, sobre este compuesto, del cloro, del bromo o del yodo.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la halogenación se efectúa sin adición de disolvente.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la halogenación se efectúa en el seno de un disolvente orgánico que no reacciona con el cloro, el bromo o el yodo.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cloruración en posición 2 de la acetofenona sustituida se efectúa a una temperatura comprendida entre 75 y 175°C.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la bromuración en posición 2 de la acetofenona sustituida se efectúa por acción del bromo en solución acética.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema reductor utilizado para efectuar la reducción de la función cetona del derivado de la acetofenona dihalogenada sustituida, a función alcohol secundario, es el sistema isopropilato de aluminio-isopropanol.

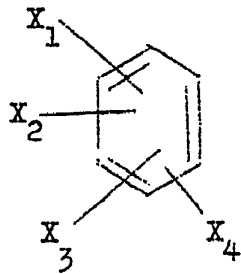
8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reductor utilizado para transformar la función cetona de la acetofenona 2,2-dihalogenada sustituida, en función alcohol secundario, es un borohidruro metálico o el platino.

28.8.68.

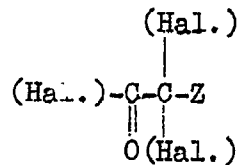


10

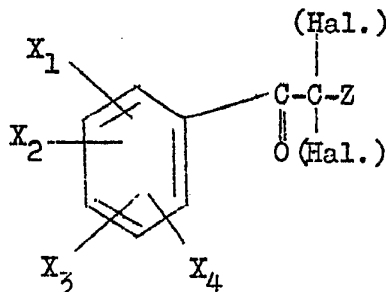
9.- Un procedimiento según la reivindicación caracterizado porque se efectúa la acilación de un derivado bencénico sustituido, de fórmula general



5 en la cual  $X_1, X_2$  y  $X_3$  conservan el significado citado, según el método de Friedel y Crafts, haciendo actuar sobre este compuesto un halogenuro del ácido dihalógeno acético sustituido, de fórmula general



en la cual (Hal.) y Z conservan el significado citado, en presencia de un catalizador, tal como el cloruro de aluminio, para obtener un compuesto de fórmula general



11 en la cual  $X_1, X_2, X_3, X_4, \text{Hal.}$  y Z conservan el significado  
28.8.68.



citado,

se reduce la función cetona de este compuesto a función alcohol secundario con ayuda de un agente reductor o de un sistema reductor, se eterifica o esterifica eventualmente la función alcohol formada y se obtiene el compuesto deseado.

5

10.- Un procedimiento de preparación de compuestos pesticidas.

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

10

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

10 SEP 1968

Madrid,

P. A.

*[Handwritten signature]*  
SECRETARIO DE ESTADO

G.D.S.

28.8.68.