

P.- 46,509

Nº 1369 E

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE Co7 Ao1  
SUBCLAS. C N



15 DIC. 1970

386468

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

a nombre de ROUSSEL-UCLAF

386468

entidad francesa

con domicilio en 35 Bd. des Invalides, París, Francia

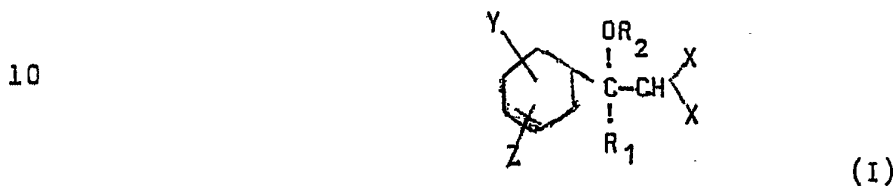
POR: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ESTERES DE DERIVADOS  
DE 1-FENIL-1-R, 2, 2-BIHALOGENOETANOL"

(Clase Internacional Co7c, Ao1n)

El presente invento tiene como objeto un procedimiento de preparación de ésteres de alcoholes halogenados.



Más particularmente, el invento tiene como objeto un procedimiento de preparación de los ésteres de derivados de 1-fenil-1-R<sub>1</sub>-2,2-dihalógenoetanol de fórmula general I



15 en la cual R<sub>1</sub> representa un radical alcohilo inferior, saturado o no, R<sub>2</sub> representa un radical acilo, un radical arilo, un grupo alcohilsulfonilo o un grupo arilsulfonilo, X representa un átomo de cloro o un átomo de bromo, Y representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un --  
20 átomo de bromo, un radical alcohilo o un grupo nitro y Z --  
representa un átomo de cloro o un átomo de bromo.

El término "acilo" arriba empleado designa preferentemente el radical de un ácido orgánico carboxílico, -- que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, sustituido o no,  
25 saturado o no, tal como los radicales de los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, valérico, acrílico, metacrílico, tricloroacrílico, monocloroacético, o ter-butil  
ácetico.

El término "arilo" arriba empleado designa preferentemente el radical de un ácido aromático que comprende

de 7 a 9 átomos de carbono, sustituido o no, tal como benzilo, clorobenzoilo, nitrobenzoilo o toluoilo.



5 El término "alcohilsulfonilo" arriba empleado designa preferentemente el radical de un ácido alcohilsulfónico que comprenda de 1 a 3 átomos de carbono, tal como mesilo.

10 El término "arilsulfonilo" arriba empleado designa preferentemente el radical de un ácido arilsulfónico que comprenda de 6 a 9 átomos de carbono, sustituido o no, tal como fenilsulfonilo, toilsulfonilo, o para-clorofenilsulfonilo.

15 Los compuestos de fórmula I están dotados de propiedades pesticidas y especialmente de propiedades herbicidas e insecticidas notables, que los hacen aptos para ser utilizados en la agricultura para la destrucción de las malas hierbas y para la lucha contra los insectos perjudiciales.

20 Sus propiedades herbicidas de antes o después del brote pueden ser puestas en evidencia por ensayos sobre judía y trébol de la familia de las papilionáceas, sobre agrostis y avena de la familia de las gramíneas, crisantemo de la familia de las compuestas, lino de la familia de las lináceas y mostaza de la familia de las crucíferas.

25 En cuanto a sus propiedades insecticidas, estas pueden ser puestas en evidencia por ensayos sobre drosófila, cucaracha y gorgojo.

30 Entre los compuestos de fórmula general I pueden citarse muy especialmente los compuestos siguientes:  
- el acetato de 2-(para-clorofenil)-3,3-dicloropropán-2-



15

ol,

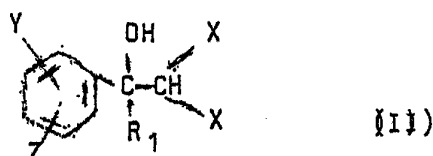
- el acetato de 2-(2',5'-diclorofenil)-3,3-dicloropropán-2-ol,

- el tosilato de 2-(2',5'-diclorofenil)-3,3-dicloropropán-2-ol.

5

El procedimiento de preparación de los compuestos I está caracterizado esencialmente porque se hace reaccionar un reactivo, que prefigura la fracción ácida R<sub>2</sub> de la función éster, con la función alcohol o su derivado metálico de un 1-fenil-1-R<sub>1</sub>-2,2-dihalógenotanol de fórmula general II

10



15

en la cual R<sub>1</sub>, X, Y y Z conservan los significados antedichos.

20

Como reactivo que prefigura la función éster en R<sub>2</sub>, podrán utilizarse preferentemente los derivados siguientes:

a) en el caso en que R<sub>2</sub> representa un acilo inferior o un anillo eventualmente sustituido, se empleará un ácido alifático o aromático eventualmente sustituido o

25

o un derivado funcional de este ácido; como derivado funcional de este ácido, se podrá utilizar un anhídrido mixto, un halogenuro o una sal metálica. Esta esterificación puede ser efectuada ventajosamente en presencia

30

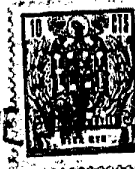
de un agente deshidratante, tal como ácido para-

10.12.70

- 4 -

386460

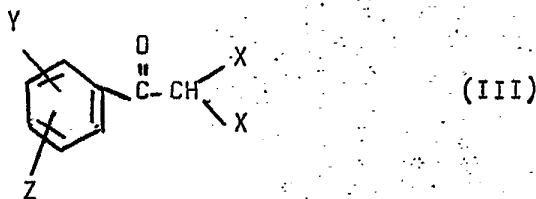
20-0-73  
28 ENE



toluensulfónico.

b) en el caso en que  $R_2$  representa un grupo alcohol-sulfonilo o un grupo arilsulfonilo eventualmente sustituido se empleará un halogenuro de ácido alcohol- o aril-sulfónico; la reacción se efectuará preferentemente -  
5 con el alcohol II, sino con su sal de sodio o de potasio.

Los 1-fenil-1- $R_1$ -2,2-dihalógenoetanoles de fórmula general II pueden ser preparados por acción de  
10 un derivado organometálico que comprende un radical alcoholo inferior ( $R_1$ ) saturado o no, tal como un halogenuro de alcoholmagnesio o un alcohol-litio con una 2,2-dihalógenoacetofenona sustituida de fórmula III



20 Un ejemplo de preparación de tales compuestos está dado en la parte experimental.

La preparación de las 2,2-dihalógenoacetofenonas sustituidas de fórmula III está descrita en la -  
patente belga número 717.863.

25 Los compuestos de fórmula general I se pueden emplear para la preparación de composiciones pesticidas, especialmente herbicidas y/o insecticidas, que --  
contienen como materia activa uno o varios compuestos -  
de fórmula general I. Estas composiciones pueden presen-

30

15.1.71

- 5 - 386468

POOR  
QUALITY



5      terse bajo forma de polvos, granulados, suspensiones, emulsiones, soluciones, que contienen el principio activo, por ejemplo en mezcla con un vehiculo y/o un agente tensioactivo aniónico, catiónico o no iónico - que asegura, entre otras cosas, una dispersión uniforme de las sustancias de la composición.

10      El vehiculo utilizado puede ser un liquido tal como agua, alcohol, hidrocarburos u otros disolventes orgánicos, un aceite mineral, animal o vegetal, o un polvo tal como talco, arcillas, silicatos, kiesalguhr.

15      Las composiciones sólidas, presentadas bajo forma de polvo para espolvorear, de polvos humectables o de granulados, pueden ser preparadas por trituración del compuesto activo con un sólido inerte o por impregnación del soporte sólido con una solución del principio activo en un disolvente, que a continuación se evapora.

20      Además de un vehiculo y/o de un agente tensioactivo, estas composiciones pueden contener como principio activo uno o varios compuestos de fórmula I, así como eventualmente otros pesticidas, herbicidas y/o fungicidas, biocidas, insecticidas, etc. y sustancias que presentan propiedades que influyen sobre el crecimiento de las plantas.

25      Bien entendido, estas composiciones son aplicadas en dosis suficientes para ejercer sus actividades pesticidas, especialmente herbicidas y/o insecticidas.

30      Las dosis de materia activa en las composi-

15 Dic 1971  
ciones varían esencialmente en función de los vegetales y/o de los insectos a destruir, de la naturaleza del terreno y de las condiciones atmosféricas.



Los ejemplos siguientes ilustran el invento, -  
5 pero sin aportarle ningún carácter limitativo.

A) Preparación del 2-(para-clorofenil)-3,3-dicloropropán-2-ol.

---

10 En 100 cm<sup>3</sup> de una solución enfriada a -10°C. de yoduro de metilmagnesio en éter, con una concentración de 2 moles/litro, se introduce, en aproximadamente 1 hora, una solución de 27,5 g. de para-cloro-2,2-dicloro-acetofenona, descrita en la bibliografía por Woodcock J. Chem. Soc. 1949, 203, en 120 cm<sup>3</sup> de éter etílico, se  
15 deja a continuación volver la mezcla de reacción a la temperatura ordinaria, después se agita durante 20 horas, se introduce en ella una solución acuosa saturada de cloruro de amonio, se separa por decantación la fase orgánica, se lava con una solución acuosa de cloruro de amonio, se seca y se concentra hasta sequedad bajo presión reducida. El producto bruto resultante (25 g. es  
20 rectificado bajo vacío y de este modo se obtienen 17,3 g. de 2-(para-clorofenil)-3,3-dicloropropán-2-ol; P. de eb. 0,2 mm Hg = 93°C.

25 Análisis: C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>O = 239,53  
Calculado: C % 45,12 H % 3,79 Cl % 44,40  
Encontrado: 45,6 3,9 44,40

B) Preparación del 2-(2',5'-diclorofenil)-3,3-dicloropropán-2-ol.

---

30 En 160 cm<sup>3</sup> de una solución enfriada a -10°C.

28 ENE



de bromuro de metilmagnesio en éter, con una concentra-  
ción de 1,25 moles/litro, se introduce a  $-10^{\circ}\text{C}$ , en --  
aproximadamente 45 minutos una solución de 51,6 g. de  
2',5'-dicloro-2,2-dicloroacetofenona, descrita en la bi-  
bliografía por Stepanou, Zhur, Org. Khim 2(5) 934 (1966)  
en  $80\text{ cm}^3$  de éter etílico, se deja volver la mezcla de  
reacción lentamente a  $20^{\circ}\text{C}$ . luego se la agita durante  
1 hora a esta temperatura, se introduce en ella una so-  
lución acuosa saturada de cloruro de amonio, se separa  
por decantación la fase orgánica, se lava con una solu-  
ción acuosa de cloruro de amonio, se seca y se concen-  
tra hasta sequedad bajo presión reducida. El producto -  
bruto resultante (30 g.) es rectificado bajo buen vacío  
y se obtienen de este modo 18 g. de 2-(2',5'-diclorofe-  
nil)-3,3-dicloropropan-2-ol, P. de eb.  $0,2\text{ mm Hg} = 94^{\circ}\text{C}$ .

Análisis:  $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O} = 273,98$

Calculado: C % 39,45 H % 2,94 Cl % 51,76

Encontrado: 39,2 3,0 51,6

EJEMPLO I: Acetato de 2-(para-clorofenil)-3,3-dicloropro-  
pan-2-ol.

Se deja en reposo durante 16 horas una mezcla  
de 89,6 g de 2-(para-clorofenil)-3,3-dicloropropan-2-ol,  
de  $900\text{ cm}^3$  de anhídrido acético y de 51 g. de ácido pa-  
ra-toluénsulfónico. Se vierte a continuación la mezcla  
obtenida en agua, se decanta la fase orgánica y se lava  
con agua, se la vuelve a recoger con cloroformo, se se-  
pa y se evapora el disolvente bajo vacío. Se cristaliza  
el residuo en éter isopropílico y se obtienen 56 g. de  
acetato de 2-(para-clorofenil)-3,3-dicloro-propan-2-ol -

15.1.71

- 8 -

386468

POOR  
QUALITY

95 DIC.



que funde a 70°C.

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

5 Por un método análogo al descrito en el Ejem-  
plo I, se ha preparado, partiendo de 40,5 g. de 2-(2',  
5'-diclorofenil)-3,3-dicloropropan-2-ol, 28 g. de ace-  
tato de 2-(2',5'-diclorofenil)-3,3-dicloropropán-2-ol, -  
que funde a 122°C.

Análisis:  $C_{17}H_{10}Cl_4O_2 = 316,01$

10 Calculado: C % 41,81 H % 3,20 Cl % 44,88

Encontrado 41,7 3,3 45,1

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

15 EJEMPLO II: Tosilato de 2-(2',5'-diclorofenil)-3,3-di-  
cloropropán-2-ol.

20 En 15 minutos se introducen 5 g. de hidruro  
de sodio al 50% en aceite en una solución de 27 g. de -  
2-(2',5'-diclorofenil)-3,3-dicloropropán-2-ol en 300  $cm^3$   
de tetrahidrofurano.

A continuación se calienta a reflujo la moz-  
cla durante 30 minutos y después se introducen en ella  
19 g. de cloruro de ácido paratoluénsulfónico.

25 Se mantiene el reflujo todavía durante dos ho-  
ras más, se deja enfriar, se diluye en éter y se vierte  
sobre agua; se decanta la fase orgánica, se seca y se -  
evaporan bajo vacío los disolventes. Se rectifica el -  
residuo y se obtienen 30 g. de tosilato de 2-(2',5'-di-  
clorofenil)-3,3-dicloropropán-2-ol.

30 P. de eb.: = 78°C.  
0,5 mm Hg

386468



19 812 1970

Análisis:  $C_{16}H_4Cl_4O_3S = 428,16$   
Calculado: C % 44,88 H % 3,30 Cl % 33,13 S % 7,49  
Encontrado: 44,3 3,3 33,3 7,2

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

La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en Francia, con fecha 16 de Diciembre de 1.969,  
bajo el número 69-43509, se acoge a los beneficios del  
Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-  
10 trial.

15

- REIVINDICACIONES -

20

Las 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.- Procedimiento de preparación de ésteres -  
de derivados de 1-fenil-1-R, 2,2-dihalógenoetanol de --  
fórmula general

30

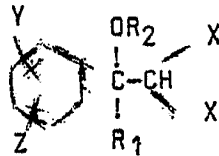
10.12.70

386468

15 DIC 1971

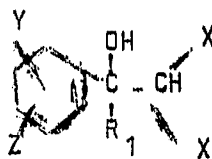


5



en la cual  $R_1$  representa un radical alcoholo inferior, saturado o no,  $R_2$  representa un radical acilo, un radical aroilo, un grupo alcoholisulfonilo, un grupo aril sulfonilo, X representa un átomo de cloro o un átomo de bromo, Y representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un radical alcoholo o un grupo nitro y Z representa un átomo de cloro o un átomo de bromo, caracterizado porque se hace reaccionar un reactivo que prefigura la fracción ácida  $R_2$  de la función éster, con la función alcohol o su derivado metálico de un 1-fenil-1- $R_1$ -2,2-dihalógenoetanol de fórmula general

20



25

en la cual  $R_1$ , X, Y y Z conservan los significados antedichos.

30

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como reactivo que prefigura la función éster en  $R_2$  se utiliza un ácido alifático o aromático eventualmente sustituido o un derivado funcio



15 DIC 1970

nal de este ácido o una sal metálica.

3.- Procedimiento de preparación de ésteres de derivados de 1-fenil-1-R,2,2-dihalogenoetanol.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 15 DIC 1970

P.A.

10.12.70/RTA.-

386468