

408187



P. - 52.479

File 907.785
Argentine Patent
Nº 189.462
U.S.S.N. 118.476

Int. Cl.²: C07C//A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

A nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UN COMPUESTO DE
FLUOROALCOHILSULFONAMIDOARILLO"
(Clase Internacional C07c)

**POOR
QUALITY**

408 187



5 La presente invención se refiere a fluoral-
quilsulfonanilidas aril-substituídas en las cuales el
grupo arilo comprende fenilo o naftilo unido por oxí-
geno, azufre sulfinilo o sulfonilo, y sus sales. Los
anillos y el nitrógeno del fluoralquilsulfonamido son
substituídos optativamente. Estos compuestos son herbi-
cidas activos. También se incluyen métodos para la pre-
paración y uso de los compuestos.

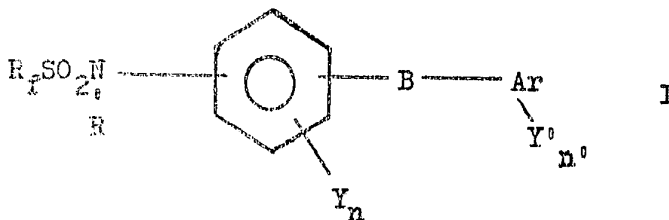
10 Por lo que se sepa, no se ha revelado hasta
el presente compuesto alguno que tenga estructura es-
trechamente similar a los compuestos de la presente in-
vención, y aunque se ha aludido (véase la patente bri-
tánica No. 854.956) a éteres difenílicos, tioéteres di-
fenílicos, a difenilsulfóxidos y a difenilsulfonas que
15 están substituídos por grupos cloroarilsulfonamido,
cloroalquilsulfonamido, cloroaralquilsulfonamido y
clorocicloalquilsulfonamido, no se ha sugerido para
nada que tales compuestos tengan actividad herbici-
da.

20 De acuerdo con la presente invención, se pro-
vee una clase de compuestos de la fórmula

25

408 187

16



10 en la que R_f es un radical fluoroalquilo inferior que tiene por lo menos dos átomos de fluor unidos al átomo alfa de carbono; R es hidrógeno, ciano, alquilo, alquilsulfonilo, un catión hortícolamente aceptable o

15 $\begin{matrix} O \\ || \\ -C-A-R' \end{matrix}$, donde R' es alquilo y A es oxígeno o un enlace de carbono a carbono; B es oxígeno, azufre, sulfonilo o sulfonilo; Ar es fenilo o naftilo; Y e Y' son independientemente halógeno, alquilo, alcoxi, nitro, amino, alcanamido, haloalquilo, hidroxilo, dialquilamino, carbaleoxamino, alquiltío, alquilsulfonilo, alcanolilo, dialquilsulfamilo o alquilsulfonilo, y n y n' son independientemente cero, uno ó dos, siempre que los grupos alifáticos individuales que aparecen en los compuestos de la fórmula I (esto es, en R_f , R, R' , Y e Y') contengan de uno a cuatro átomos de carbono.

25 Cuando n es cero, el anillo de fenilo adyacente al

408 187.



grupo cloroalquilsulfonamido es insustituído salvo por aquel grupo y el grupo conectado al mismo a través de B. De manera similar, cuando n' es cero, Ar es insustituído salvo por el grupo mostrado en la fórmula y unido al mismo a través de B.

En la actualidad se prefieren los compuestos de la invención en que R es hidrógeno o un catión. También preferiblemente los grupos alifáticos individuales en R_f , R, R', Y e Y' contienen un átomo de carbono.

R_f puede representar un radical fluoralquilo ya sea de cadena recta o ramificada, y preferiblemente contiene uno ó dos átomos de carbono. Con mayor preferencia R_f representa triluometilo, dado que la actividad herbicida de los compuestos de la invención es generalmente mayor cuando R_f es perfluorado y cuando R_f tiene un átomo de carbono.

Los compuestos de la invención son de naturaleza ácida cuando R es hidrógeno. Consecuentemente, forman sales, esto es, compuestos de la fórmula I en los que R es un catión agrícolamente aceptable. Estos son generalmente sales metálicas, amónicas y de aminas orgánicas y pueden prepararse tratando la forma ácida (compuestos de la fórmula I en los que R es hidrógeno) con una cantidad estequiométricamente equi

408187.

16



valente de una base apropiada bajo condiciones suaves. Entre las sales metálicas de la invención se cuentan las sales de metal alcalino (por ejemplo, de litio, sodio y potasio), de metales alcalinotérreos (por ejemplo, de bario, calcio y magnesio) y de metales pesados (por ejemplo, zinc y hierro), así como también otras sales metálicas, como las de aluminio. Inclúyense como bases apropiadas para utilizar en la preparación de las sales metálicas los óxidos, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y alcóxidos metálicos. Algunas sales se preparan también mediante reacciones de intercambio catiónico (haciendo reaccionar una sal de la invención con una sal orgánica o inorgánica en una reacción de intercambio catiónico). Las sales de aminas orgánicas incluyen las sales de aminas alifáticas (por ejemplo, alquílicas), aromáticas y heterocíclicas, así como también aquellas que tienen una mezcla de estos tipos de estructuras. Las aminas útiles en la preparación de sales de la invención pueden ser primarias, secundarias o terciarias y preferiblemente contienen no más de 20 átomos de carbono. Entre éstas aminas se incluyen, por ejemplo, la morfina, la metilciclohexilamina, la glucosamina, etc. Estas y las sales amónicas pueden prepararse haciendo reaccionar la forma ácida con la base orgánica

408 187

16



5 apropiada o con hidróxido de amonio. Cualquiera de las sales de los tipos expuestos precedentemente son agrícolamente aceptables, dependiendo la que se elija del uso particular a dársele y de aspectos económicos de la situación.

Las sales de la invención se forman frecuentemente haciendo reaccionar los precursores en solución acuosa. Esta solución acuosa puede ser evaporada para obtener la sal del compuesto, usualmente en la forma de un polvo seco. En algunos casos, puede resultar más conveniente utilizar un disolvente no acuoso, por ejemplo alcohol, acetona, etc. La solución resultante es tratada entonces para remover el disolvente, por ejemplo, por evaporación bajo presión reducida. Puesto que muchas de las sales son hidrosolubles con frecuencia se las utiliza en la forma de soluciones acuosas.

Los compuestos de la presente invención en los que R es hidrógeno (la forma ácida) se preparan por dos métodos diferentes a partir de precursores (esto es, compuestos que no caen dentro del alcance de la fórmula I) y, además, algunos de los compuestos de fórmula I se preparan a partir de otros compuestos de dicha fórmula I.

408 187



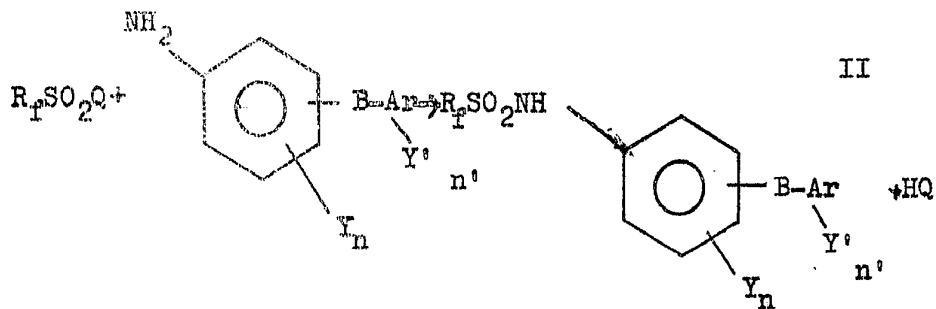
Preparación de los compuestos de Fórmula I a
partir de precursores

Método A

5

Este es el procedimiento más general y puede describirse de la siguiente manera:

10



15

donde Q es un halógeno o el anhídrido correspondiente, el agrupamiento OSO_2R_f , y R_f , B, Ar, Y, Y' , n y n' tienen los significados definidos anteriormente. La reacción se desarrolla usualmente en presencia de un adecuado aceptor de ácido, que puede ser una base orgánica o inorgánica. Cuando Q es halógeno es preferiblemente fluor.

20

25

Se prepara una solución de la apropiada arila

408187



mina primaria de la fórmula II y por lo menos una can-
tidad equimolar de un adecuado aceptor de ácido (tal
como la dimetilanilina o la trietilamina) en un disol-
vente orgánico inerte. Entre los disolventes adecua-
5 dos se cuentan el "glyme", benceno, diclorometano y
cloroformo. Se agrega a la solución una cantidad equi-
molar del adecuado anhídrido o halogenuro fluoralcan-
sulfónico. La adición se lleva a cabo ventajosamente
a una temperatura entre -15° a 150°C , pero esta pue-
10 da ser elevada o reducida si se desea. En casos en que
la amina es de una reactividad menor, es ventajoso per-
mitir que la mezcla de reacción permanezca a tempera-
tura de reflujo por unas pocas horas después de la adi-
ción.

15 Después de completada la reacción, el produc-
to se aísla por métodos convencionales. Por ejemplo,
la mezcla de reacción puede ser extraída con hidróxi-
do sódico acuoso en exceso. El extracto acuoso es la-
vado entonces con disolventes orgánicos y tratado con
20 carbón vegetal para remover las impurezas. La acidifi-
cación subsiguiente del extracto acuoso con un ácido
mineral entrega entonces el producto en la forma de un
aceite o un sólido que es destilado, sublimado, croma-
tografiado o recristalizado, de acuerdo con lo reque-
25 rido, para rendir un producto puro. Cuando se utilizan

408 187



5 disolventes hidrosolubles, la mezcla de reacción puede ser vertida directamente en ácidos minerales acuos. El producto es aislado entonces por técnicas convencionales de extracción y purificado conforme a lo indicado arriba.

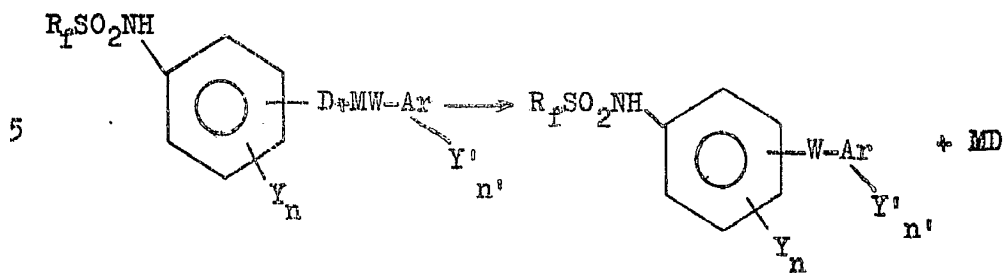
10 La reacción puede desarrollarse también en un reactor cerrado, y cuando se procede así por lo general no es necesario el disolvente, y Q es usualmente fluor, aunque es necesario un aceptor de ácido, generalmente trietilamina. Las temperaturas utilizadas dependen de la reactividad de los reactivos, pero pueden ser entre 0° y 200°C., y son generalmente de 50° a 150°C.

15 Método B

20 Algunos de los compuestos de la invención pueden ser preparados también mediante la reacción de desplazamiento nucleófilo de una sal metálica de un compuesto aromático con un derivado de halógeno o sal de diazonio, de la manera siguiente:

408 187

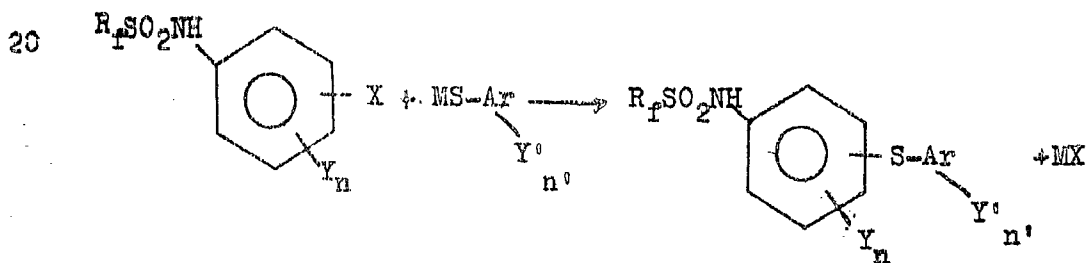
16 NOV 1972



10 donde D es halógeno (cloro, bromo o yodo) o un grupo diazonio (por ejemplo, $-\text{N}=\text{N}^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$); M es un metal alcalino y W es $-\text{O}-$ ó $-\text{S}-$, contal que cuando D es halógeno, M puede ser también cobre y entendido también que donde D es un grupo diazonio, W no puede ser oxígeno. Los tres métodos específicos que siguen están

15 incluidos dentro del B.

Método B 1



25

408187



donde Y, Y', n, n', M y R_p tienen los significados de
definidos anteriormente y X es halógeno (cloro, bromo o
yodo). Los disolventes utilizados en la reacción son
mezclas de piridina-quinolina o dimetilformamida. Por
lo general son necesarias temperaturas del orden de
125° a 200C para obtener la reacción. La reacción se
desarrolla generalmente en presencia de una base, que
sirve como aceptor de ácido. Las bases adecuadas pue-
den ser orgánicas, por ejemplo piridina, o inorgáni-
cas, por ejemplo bicarbonato de sodio. El tiempo de
reacción es usualmente de 6 horas a 3 días, y con fre-
cuencia son necesarios extensos períodos de reacción
para obtener resultados apreciables.

M debe ser cobre a menos que Y sea un gru-
po aceptor de electrones, en cuyo caso puede ser un
metal alcalino. Cuando M es cobre, el disolvente es
preferiblemente piridina-quinolina. Cuando M es un
metal alcalino, la dimetilformamida es un disolvente
adecuado.

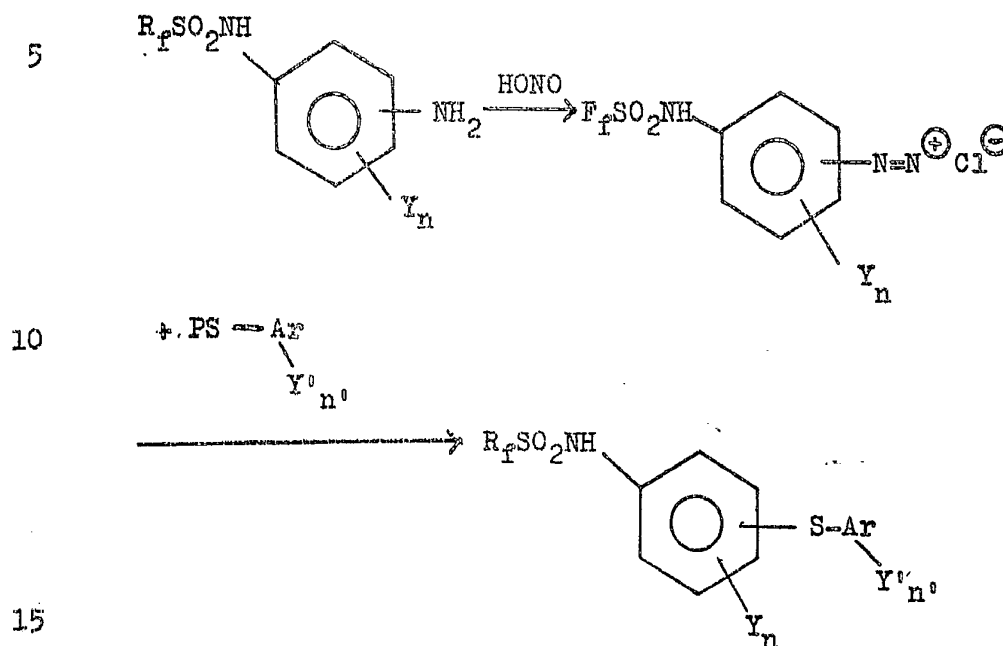
Los tiofenoles, los tionaftoles y las sales
son conocidas en la literatura química. Los derivados
de fluoralquilsulfonamidobenceno substituído se cono-
cen en la literatura química y han sido descriptos en
la patente sudafricana N° 68/4125, o pueden ser prepa-
rados por los métodos descriptos en dicha patente a

408 187



partir de materiales de partida conocidos.

Método B 2

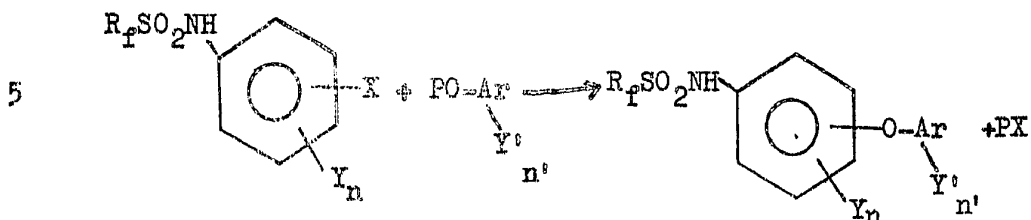


donde R_f , Ar, Y, Y', n y n' tienen los significados de
 finidos anteriormente y P es un metal alcalino. Esta
 reacción se lleva a cabo agregando la solución fría de
 20 sal de diazonio a la solución acuosa refluente de la
 sal tiofenóxido de metal alcalino o el correspondien-
 te derivado naftaleno.

25

4-11-72

408187

Método B 3.

10 donde Y, Y^o, n, n', R_f, Ar, P y X tienen los significados definidos precedentemente. Los disolventes utilizados en la reacción son la piridina, la quinolina, la dimetilformamida y lo similar. Cuando X es cloro Y debe ser un grupo activador tal como nitro. El cloruro cuproso es un catalizador cuproso adecuado para la

15 reacción. Las sales de metal alcalino pueden ser preformadas o formadas in situ. Pueden emplearse temperaturas comprendidas dentro de los extremos de 0° a 200°C, dependiendo de la reactividad de los substratos. A veces son necesarios extensos períodos de reacción.

20

Preparación de compuestos de fórmula I a partir
de otros compuestos de fórmula I

Método C

25 Este método se refiere a la preparación de

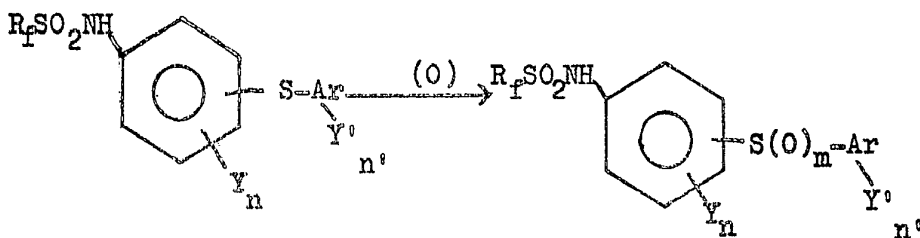
4-11-72

408 187



los diarilsulfóxidos y diarilsulfonas por oxidación de los tioéteres diarílicos, de la siguiente manera:

5



10

donde R_f , Ar, Y, Y' , n y n' tienen los significados definidos anteriormente y m es uno o dos. Los métodos oxidantes adecuados son bien conocidos en el arte, por ejemplo el del peróxido de hidrógeno, de perácidos tales como el ácido peracético y el ácido perbenzoico, del metaperiodato de sodio y lo similar.

15

Método D

20

Este método incluye las diversas maneras en que Y e Y' son cambiados en los compuestos de la fórmula I. Por ejemplo, los compuestos en los que Y o Y' es amino se preparan por reducción de compuestos nitró; los compuestos en los que Y ó Y' es alcanamido se preparan por acilación de compuestos amino, y los

25

408 187

16



compuestos de la fórmula I en los que R es hidrógeno pueden ser nitrados o halogenados en los anillos fenilo. Cuando Y ó Y' es alquiltío se los oxida fácilmente a alquilsulfínilo o alquilsulfonilo. Los compuestos en los que Y ó Y' es hidroxí y R es hidrógeno se preparan preferiblemente por simple división por yoduro de hidrógeno del correspondiente compuesto en que Y ó Y' es alcoxi. Cuando Y ó Y' es amino, puede ser convertido a dialquilamino por métodos conocidos.

Método E

Este método incluye las diversas maneras en que R es cambiado en compuestos de la fórmula I. La preparación de las sales (en las que R es un catión) a partir de los compuestos de forma ácida se ha discutido ya. Para preparar los compuestos de la invención en los que R es un alquilo inferior, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula I en los que R es un ión metal, por ejemplo sodio o potasio, con una cantidad estequiométrica de bromuro o yoduro de alquilo o un sulfato de dialquilo en un disolvente no reactivo tal como la acetona.

Los compuestos de la invención en los que R es ciano se preparan haciendo reaccionar los com-

408 187

16 NOV 1972



puestos correspondientes de la invención en que R es un catión tal como sodio o potasio con cloruro o bromuro de cianógeno en un disolvente no reactivo.

5 Los compuestos de la invención en los que R es alquilsulfonilo se preparan haciendo reaccionar los compuestos correspondientes de la invención en los que R es un catión tal como sodio o potasio, con un fluoruro de alquilsulfonilo.

10 Los compuestos de la invención en los que R es un radical $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{A}-\text{R}^{\circ}$ se preparan haciendo reaccionar los compuestos correspondientes en los que R es un catión, con un agente de acilación de la fórmula



20 en la que A y R^o tienen los significados definidos anteriormente y E es halógeno, preferiblemente fluor, cloro o bromo, o el residuo de un anhídrido, esto es, un grupo aciloxi.

Precursores

25 Ya son conocidos en el arte los anhídridos y halogenuros (por ejemplo, cloruros y fluoruros) adecuados de fluoralcanosulfonilos para utilizar en la

408 187



preparación de compuestos de la fórmula I. Las arilami
nas primarias de la fórmula II son también o conocidas
en el arte o pueden ser hechas por métodos bien cono-
cidos en el arte, generalmente mediante la reducción
5 del correspondiente compuesto nitro. Se emplean técni-
cas convencionales de reducción, tanto químicas cuan-
to catalíticas, bien conocidas en el arte, como ser
hierro en ácido acético, sulfuro de sodio y más común-
mente el níquel Raney y el gas hidrógeno. Los precur-
10 sores de compuesto nitro de los compuestos de fórmula
II son también conocidos en el arte, o pueden ser pre-
parados por métodos bien conocidos, de acuerdo con lo
descrito [Métodos (1) (5)] y ejemplificados más ade-
lante.

15

Método (1)

20

25

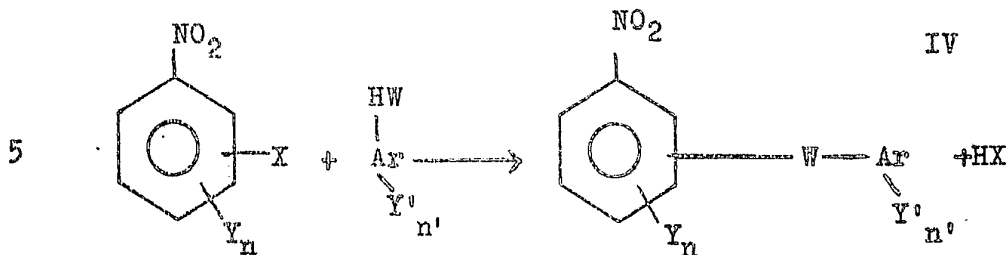
4-11-72

-- 17 --

408 187



1372



10 donde Ar, Y, Y', n y n' tienen los significados de-
 finidos anteriormente, W es oxígeno o azufre, y X es
 cloro, bromo ó yodo. Aunque la reacción puede desarro-
 llarse en presencia de una base que actúa como acele-
 15 rador y aceptor de ácido, preferiblemente se la lle-
 va a cabo haciendo prerreaccionar el compuesto de la
 fórmula IV con una base para formar una sal, y las
 sales que se prefiere son las de bases inorgánicas.
 Es bien sabido que estas sales se preparan con faci-
 20 lidad, y que pueden ser preparadas in situ, o aisla-
 das. Las de máxima preferencia son las sales de me-
 tales alcalinos, como el sodio y el potasio, o las
 sales cuprosas. Cuando W es oxígeno, no se aíslan
 las sales de cobre. Cuando se usan sales metálicas,
 25 los disolventes preferidos son la dimetilformamida
 y la piridina. Cuando Y es un sustituyente donador
 de electrones, tal como alquilo o alcoxi en las po-

408 187

16



siciones 2 ó 4 respecto al grupo nitro, y W es oxígeno, la piridina es el disolvente preferido y se emplea una traza de cloruro cuproso como catalizador.

5 Las sales cuprosas son particularmente útiles para la preparación de derivados 3-feniltionitro benceno, y en este caso X generalmente no es cloro. Cuando se usan sales cuprosas una mezcla disolvente preferida es quinolina y piridina.

10 Las sales cuprosas o un catalizador de cloruro cuproso y piridina como disolvente es lo preferido a fin de preparar los 3-fenoxinitrobencenos. Se prefiere que X sea bromo o yodo, por cuanto se obtienen rendimientos más altos, aunque cuando X es cloro usualmente algo de producto es aislable.

15 Cuando Y es un sustituyente donador de electrones o cuando el producto deseado es un compuesto en el que W es orientado meta al grupo nitro, se prefiere que W sea oxígeno, que sea piridina el disolvente, usándose cloruro cuproso como catalizador y prefiriéndose una sal sódica del compuesto de la fórmula
20 IV.

25

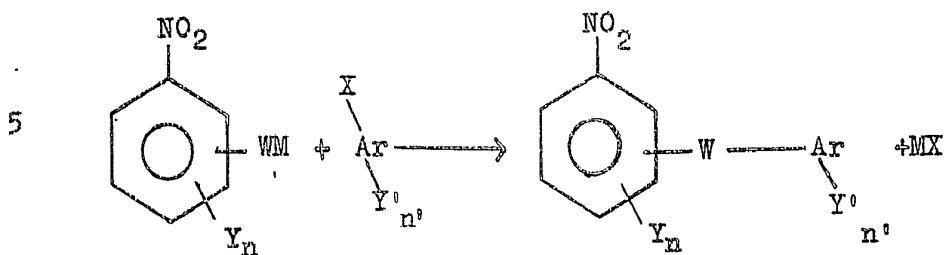
4-11-72

- 19 -

408187

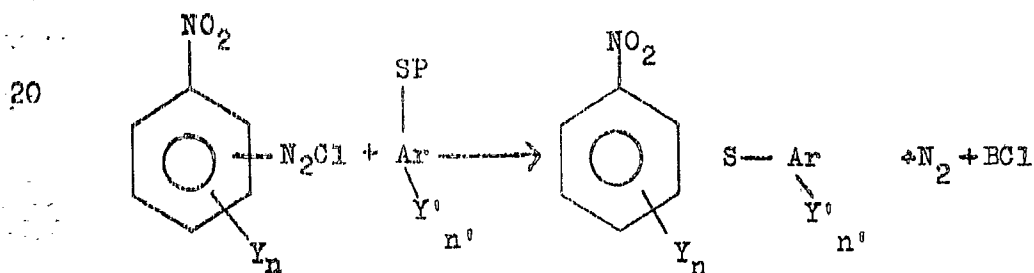


Método (2)



10 donde Ar, Y, Y', W, X, M, n y n' tienen los significados definidos previamente, con tal de que M sea preferiblemente cobre en la forma cuprosa. Cuando Y es un grupo aceptor de electrones M puede ser un metal alcalino, pero en todos los casos se prefiere que M sea cobre y que X sea bromo o yodo. Pueden utilizarse también un catalizador cuproso.

Método (3)



25



1972

408187

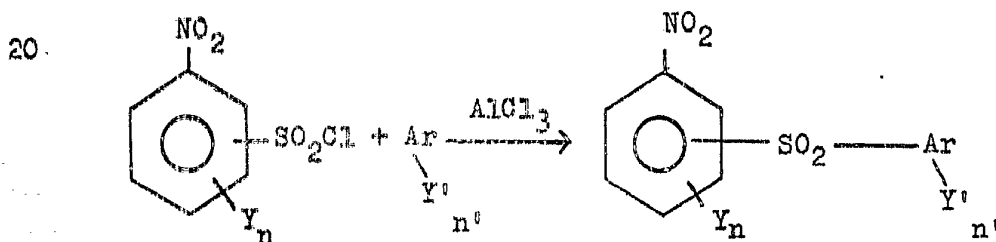
donde Ar, Y, Y', n y n' tienen los significados definidos precedentemente y P es un metal alcalino.

Método (4)

5 Los compuestos de la fórmula II en los que B es un grupo sulfinilo o sulfonilo pueden ser preparados mediante la oxidación de los compuestos nitro que son precursores de compuestos de la fórmula II en los que B (o W) es azufre. Esta oxidación se lleva a efecto utilizando métodos convencionales tales como el peróxido de hidrógeno, el metaperiodato de sodio y lo similar.

Método (5)

15 Los compuestos nitro que son precursores de compuestos de la fórmula II en los que B es un grupo sulfonilo pueden ser preparados por medio de la reacción de Friedel-Crafts de la siguiente manera:



408 187



Los materiales de partida necesarios para usar en los métodos (1), (2), (3), (4), y (5) son conocidos en el ramo y se encuentran en la literatura química general.

5 Puede usarse una amplia variedad de agentes de acilación de la fórmula III en la preparación de compuestos de la invención, incluyendo los haluros o anhídridos acílicos, los haloformatos y lo similar. Estos compuestos son o directamente obteni-
10 bles, o en el caso de ciertos cloroformatos son preparados con facilidad a partir de fosgeno y el alcohol apropiado.

 Algunos compuestos de la invención son ácidos y son asimismo útiles como catalizados o iniciadores para ciertas polimerizaciones, siendo particularmente útiles en este respecto los derivados perfluoralquilo. Cuando se los usa así, los compuestos se mezclan con el monómero o el prepolímero. Como monómeros adecuados se incluyen el epóxido y monómeros de éter vinílico. La velocidad de reacción y el
15 grado de polimerización varía dependiendo de la temperatura a la cual se lleva a efecto la polimerización y de la reactividad del monómero, utilizándose
20 generalmente calentamiento de la reacción de polimerización para obtener una mayor velocidad de poli-
25 merización para obtener una mayor velocidad de poli-

408 187



merización.

Se ha determinado la actividad herbicida de compuestos representativos de la fórmula I utilizando pruebas selectivas contra sembrados experimentales.

5 Se determinan tanto la actividad de pre-emergencia cuanto de post-emergencia en una selección directa contra especies elegidas de yuyos. Se usan las siguientes mezclas de yuyos para las pruebas.

Pastos

- 10 Carricera (*Setaria faberil*)
Mijo japonés (*Echinochloa crusgalli*)
Hierba rastrea (*Digitaria ischeemum*)
Agropiro rastreto (*Agropyron repens*)

Hierbas de hojas anchas

- 15 Cenizo (*Amaranthus retroflexus*)
Verdolaga (*Portulaca oleracea*)
Mostaza silvestre (*Brassica kaber*)
Dondiego de día silvestre (*Convolvulus arvensis*)

20 Las sustancias químicas en prueba se disuelven en una pequeña cantidad de acetona o algún otro disolvente adecuado y luego diluidas con agua para obtener una concentración de 2000 ppm. De esta concentración se diluyen alícuotas para dar una concentración final de 500 ppm. Se agregan ochenta mililitros de esta solución a una maceta de 15 centímetros que contie

25

408 187



nen las semillas de la tierra para obtener una concen
tración equivalente a 22,4 kilogramos por hectárea.
Todos los riegos posteriores se hacen por el fondo.
Se usan dos macetas por tratamiento. Se toman los da
5 tos dos a tres semanas después del tratamiento y se
lo registra como porcentaje de mortandad de pre-emer
gencia por cada especie en comparación con los testi
gos no tratados. Se hacen algunas pruebas a 44,8 kilo
gramos por hectárea.

10 Para evaluar la actividad de post-emergencia,
se deja que las mismas mezclas de semillas de hierbas
crezcan durante dos a tres semanas hasta que los pas-
tos tengan aproximadamente de 2,5 a 7,5 centímetros
y las hierbas de hoja ancha unos 3,8 centímetros. Se
15 los rocía durante aproximadamente 10 segundo o hasta
que ocurra buena mojadura de la superficie de las ho
jas, con una solución a 2000 ppm de acuerdo con lo
descripto precedentemente.

Se toman los datos dos a tres semanas des-
20 pués del tratamiento y se los registra como porcenta-
je de mortandad por cada especie en comparación con
los testigos no tratados.

Los compuestos de esta invención son amplia-
mente activos como herbicidas. El mecanismo por el cual
25 esta actividad herbicida ocurre no se conoce aún. Sin

408 187



embargo, muchos de los compuestos de esta invención exhiben también diversos tipos de actividad modificadora del crecimiento de las plantas. Aquí, con la expresión modificación del crecimiento de las plantas se quiere comprender todas las desviaciones del desarrollo natural, por ejemplo, la defoliación, estimulación, atrofia, retardación, desecación, retoñamiento, impedimento del crecimiento, regulación y lo similar. Esta actividad modificadora del crecimiento de las plantas se observa generalmente al comenzar a interferir con ciertos procesos dentro de la planta los compuestos de la presente invención. Si estos procesos son esenciales, la planta morirá si se la trata con una dosis suficiente del compuesto. Sin embargo, el tipo de actividad modificadora del crecimiento observada varía entre tipos distintos de plantas. Se ha comprobado que con ciertos compuestos de la invención se puede separar la actividad herbicida de ciertas actividades modificadoras del crecimiento deseables controlando el régimen de aplicación. De particular interés es la capacidad de algunos compuestos de la invención para proporcionar control de los chupones de la planta de tabaco. Este fenómeno es tenido en la técnica como deseable y útil, por cuanto el control de los chupones del tabaco aumenta el rendimiento útil de la planta de

408 187

16



tabaco. Esta actividad deseable y útil se encuentra presente en grado particularmente alto en la 2-metil-4-feniltiotrifluometanosulfonamida y 2-nitro-4-feniltiotrifluometanosulfonamida.

5 Algunos de los compuestos de la invención han demostrado ser particularmente eficaces en el control de especies de juncias (por ejemplo, la juncia avellanada o chufa, *Cyperus esculentus*, y la juncia redonda o castañeta, *Cyperus rotundus*). Las juncias se consideran una de las más perjudiciales malezas del mundo. Esto yuyo es resistente a la mayoría de los herbicidas y se ha vuelto un problema cada vez más grave. Es un problema particularmente grave cuando se logra controlar otras especies de yuyos mediante el uso de herbicidas y la juncia se vuelve se vuelve el yuyo dominante. Fue inesperado encontrar un destacado control de la juncia en los compuestos de la invención. Los compuestos de esta invención en los que B es azufre, sulfinilo o sulfonilo, R_f es CF_3 , R es hidrógeno, un catión o $-C-A-R^1$, n y n' son cero ó uno, Y e Y' son alquilo inferior o halógeno y el grupo fluoralkilsulfonamido está orientado meta o para para B se prefieren en la actualidad debido a su actividad contra las juncias.

25 Los que siguen son los compuestos herbicidas

408 187

16



de la presente invención que se prefieren en estos mo
mentos:

- 3--fenilsulfiniltrifluometanosulfonilida,
- 2--metil--5--fenilsulfiniltrifluometanosulfonilida,
- 5 2--metoxi--4--fenilsulfiniltrifluometanosulfonilida,
- 3--(4'--fluofeniltio)trifluometanosulfonilida,
- 2--feniltriotrifluometanosulfonilida,
- 3--feniltiotrifluometanosulfonilida,
- 4--feniltiotrifluometanosulfonilida,
- 10 4--fenoxitrifluometanosulfonilida,
- 2--metil--4--fenilsulfiniltrifluometanosulfonilida,
- 5--cloro--2--fenoxitrifluometanosulfonilida,
- 4--(4--acetamidofeniltio)trifluometanosulfonilida,
- 2--metil--4--feniltiotrifluometanosulfonilida,
- 15 2--metil--4--fenilsulfoniltrifluometanosulfonilida,
- 4--feniltio--2--nitrot trifluometanosulfonilida,
- 4--fenilsulfoniltrifluometanosulfonilida,
- 2--metil--3--feniltiotrifluometanosulfonilida,
- 4--fenilsulfiniltrifluometanosulfonilida,
- 20 2--metil--5--feniltiotrifluometanosulfonilida,
- 3--fenilsulfoniltrifluometanosulfonilida,
- N--carbetoxi--2--metil--4--fenilsulfoniltrifluometanosulfo
nanilida,
- N--carbetoxi--2--metil--4--feniltiotrifluometanosulfonilida,

25

Para su aplicación a las plantas, los compues

4-11-72

408 187

16



5 tos pueden ser finamente divididos y suspendidos en
cualquiera de los medios acuosos usuales. Además, se
pueden agregar conforme a lo que se desee agentes es-
parcidores, agentes humectantes, agentes de adheren-
cia y otros coadyuvantes. Los polvos secos, como ta-
les o diluídos con materiales inertes tales como tie-
rra de diatomeas, pueden usarse asimismo como polvos
de espolvoreo para este propósito. Las plantas son
bañadas con las preparaciones o se cubre la tierra
10 para control de pre-emergencia, según se desee. La
aplicación se hace con los rociadores, espolvoreado-
res y dispositivos similares usuales. Las densidades
de aplicación son generalmente de 0,56 a 22,4 kilo-
gramos por hectárea, pero pueden aumentarse o redu-
cirse de acuerdo con las circunstancias individuales
15 de uso.

Los ejemplos que siguen se dan con el pro-
pósito de ilustrar con mayor abundamiento los proce-
dimientos de la presente invención pero no se tiene
20 la intención, de manera alguna, de limitar con ellos
el alcance de la misma. De tal modo, aunque la gran
mayoría de los ejemplos se refieren a las trifluome-
tanosulfonamidas, pueden substituírse otros grupos
fluoralquilo en lugar de aquellos. Además, para evi-
25 tar multiplicar indebidamente los ejemplos que se

408 187



han utilizado para ilustrar la invención, se referirán los mismos en su mayor parte a compuestos en los cuales R es hidrógeno. Además, se tendrá por entendido que los compuestos correspondientes en los cuales R es un catión se preparan también pronta y fácilmente y se los contempla de igual manera. Estos compuestos (en los cuales R es un catión) son también útiles como herbicidas.

Todos los puntos de fusión citados en los ejemplos son sin corrección. Los puntos de ebullición y de fusión se dan en grados centígrados y las presiones en milímetros de mercurio.

El ejemplo 1 se refiere a la preparación de compuestos de la fórmula I mediante el método A.

Ejemplo 1

Se trata una mezcla de 3-tiofenoxianilina (20,0 gramos, 0,099 mol), trietilamina (15,4 mililitros, 0,11 mol) y cloroformo (125 mililitros) con anhídrido trifluorometanosulfónico (16,8 ml., 0,10 mol) durante un período de 90 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de agitar durante 90 minutos se agregan ácido clorhídrico al 10 por ciento (150 mililitros) y se remueve el cloroformo bajo vacío.

408 187

16 NOV 1972

El residuo se recoge en hidróxido sódico al 10 por ciento (150 ml), la solución se extrae con éter dietílico y se acidifica la capa acuosa. Se forma un aceite, y a la extracción de la capa acuosa con éter dietílico se sigue con el secado de la capa etérea sobre sulfato de magnesio. La destilación fraccionada rinde 3-feniltio-
5 trifluometanosulfonanilida, punto de ebullición 174°C/-
0,15 mm., y punto de fusión 56,5 a 58°C.

Análisis:

10 Calculado para $C_{13}H_{10}F_3NO_3S_2$: C, 46,9; H, 3,0
Hallado C, 46,9; H, 3,0

Los compuestos que siguen se preparan también utilizando el método general A:

15 3-(2,3-dimetilfenoxi)trifluometanosulfonani-
lida, p.f. 62-63°C.

3-(4-clorofenoxi)trifluometanosulfonanilida,
p.eb. 156°C./0,19 mm.

3-(3-clorofenoxi)trifluometanosulfonanilida,
p.eb. 164°C./0,08 mm.

20 3-(2-clorofenoxi)trifluometanosulfonanilida,
p.eb. 156°C./0,06 mm.

3-(4-metoxifenoxi)trifluometanosulfonanilida,
p.eb. 153°C./0,35 mm.

25 3-(3-trifluorometilfenoxi)trifluometanosulfon-
anilida, p.eb. 158°C./0,23 mm.

408 187



3-(4-metilfeniltio)trifluometanosulfonani-
li da, p.eb. 147°C./0,03 mm.

3-(4-metoxifeniltio)trifluometanosulfonani-
li da, p.eb. 197-201°C./0,22 mm.

5 5-cloro-3-fenoxitri fluometanosulfonanilida,
p.f. 51-54°C.

5-cloro-2-fenoxitri fluometanosulfonanilida,
p.f. 66,5-68°C.

10 3-fenilsulfonil trifluometanosulfonanilida,
p.f. 106-108°C.

3-fenoxitri fluometanosulfonanilida, p.eb.
128°C./0,05 mm.

2-metil-5-feniltrifluometanosulfonani-
lida, p.f. 82-83,5°C.

15 4-cloro-3-feniltrifluometanosulfonani-
li da, p.f. 83-85,5°C.

2-metil-3-feniltrifluometanosulfonani-
li da, p.f. 123,5-124,5°C.

20 4-cloro-2-fenoxitri fluometanosulfonanilida,
p.f. 78-81,5°C.

3-cloro-2-fenoxitri fluometanosulfonanilida,
p.f. 65,5-67,5°C.

2-metil-4-feniltrifluometanosulfonani-
li da, p.f. 100,5-102°C.

25

408 187



2-(4-metoxifenoxi)trifluometanosulfonanilida, p.f. 95-97°C.

2-fenoxitrifluometanosulfonanilida, p.f. 65-67, 5°C.

5 4-fenoxitrifluometanosulfonanilida, p.f. 78, 5-80°C.

2-metoksi-4-feniltiotrifluometanosulfonanilida, p.f. 75, 5-76, 5°C.

10 4-(4-nitrofeniltio)trifluometanosulfonanilida, p.f. 90-92°C.

2-metoksi-4-fenoxitrifluometanosulfonanilida, p.f. 91-93°C.

2-feniltiotrifluometanosulfonanilida, p.f. 41, 5-44°C.

15 2-fenoksi-5-trifluometiltrifluometanosulfonanilida, p.f. 74, 5-76, 5°C.

5-metil-2-fenoxitrifluometanosulfonanilida, p.f. 65, 5-68°C.

20 3-cloro-2-feniltiotrifluometanosulfonanilida, p.f. 63-63, 5°C.

4-cloro-2-feniltiotrifluometanosulfonanilida, p.f. 75-76, 5°C.

5-cloro-2-feniltiotrifluometanosulfonanilida, p.f. 42-44, 5°C.

25

4-11-72

408 187

16



2-feniltio-5-trifluometiltrifluometanosulfon-
anilida, p.f. 63,5-65,5°C.

5-metil-2-feniltio trifluometanosulfonanilida,
p.f. 54-55°C.

5 2-(4-clorofeniltio)trifluometanosulfonanilida,
p.f. 74-76°C.

6-metil-2-fenoxi trifluometanosulfonanilida,
p.f. 79-81°C.

10 5-metoxi-2-fenoxi trifluometanosulfonanilida,
p.f. 63-64°C.

4-metil-3-feniltri trifluometanosulfonanilida,
p.f. 59,5-61,5°C.

3-metil-2-fenoxi trifluometanosulfonanilida,
p.f. 68-70°C.

15 3-(2-metoxifeniltio)trifluometanosulfonani-
lida, p.ab. 173-177°C/0,03 mm.

4-(3,4-diclorofeniltio)trifluometanosulfon-
anilida, p.f. 91-94°C.

20 4-(3,4-dimetilfeniltio)trifluometanosulfon-
anilida

4-(2,5-diclorofeniltio)trifluometanosulfon-
anilida, p.f. 108-110°C.

4-(2-metilfeniltio)trifluometanosulfonanili
da, p.f. 55-57°C.

25

4-11-72

408187



4-(3-metilfeniltio)trifluometanosulfonanilida,
p.f. 32-35°C.

4-(4-metilfeniltio)trifluometanosulfonanilida,
p.f. 72-74°C.

5 4-(4-clorofeniltio)trifluometanosulfonanilida,
p.f. 88-90°C.

4-(4-bromofeniltio)trifluometanosulfonanilida,
p.f. 97-99°C.

10 4-(4-bromo-3-metilfeniltio)trifluometanosul-
fonanilida, p.f. 70-72°C.

4-(4-ter-butilfeniltio)trifluometanosulfonani-
lida

4-(3-metoxifeniltio)trifluometanosulfonanili-
da, p.f. 56-59°C.

15 4-(4-metoxifeniltio)trifluometanosulfonanili-
da, p.f. 79-84°C.

4-(2,4-dimetilfeniltio)-2-metiltrifluometano-
sulfonanilida, p.f. 85-92°C.

20 4-(2,5-diclorofeniltio)-2-metiltrifluometano-
sulfonanilida, p.f. 138-140°C.

3-metil-4-feniltio trifluometanosulfonanilida,
p.f. 79-81°C.

3-cloro-4-feniltio trifluometanosulfonanilida,
p.f. 84-87°C.

25

4-11-72



2-metil-4-(2-metilfeniltio)trifluometanosul
fonanilida, p.f. 112-114°C.

2-metil-4-(4-metilfeniltio)trifluometanosul
fonanilida, p.f. 105-107°C.

5 4-(4-clorofeniltio)-2-metiltrifluometanosul
fonanilida, p.f. 92-93°C.

4-(4-bromofeniltio)-2-metiltrifluometanosul
fonanilida, p.f. 91-94°C.

10 4-(4-bromo-3-metilfeniltio)-2-metiltrifluo-
metanosulfonanilida, p.f. 104-105°C.

4-(3-metoxifeniltio)-2-metiltrifluometanosul
fonanilida, p.f. 69-72°C.

4-(4-metoxifeniltio)-2-metiltrifluometanosul
fonanilida, p.f. 109-112°C.

15 2-metil-4-(3-metilfeniltio)trifluometanosul-
fonanilida, p.f. 82-84°C.

Los compuestos que siguen se preparan a par
tir de la reacción del compuesto correspondiente de
la fórmula II y el correspondiente fluoruro o cloruro
de fluoroalcanosulfonilo de acuerdo con el método A.
También se señalan el aceptador de ácido y el disol-
vente utilizado.

20

408 187



TABLA I

<u>Haluro</u>	<u>Aceptador de ácido</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Producto</u>	<u>Punto de ebullición en 20/mm C punto de fusión en 20</u>
Fluoruro	Trietil- amina	No	3-fenoxiper- fluobutano- sulfonanilida	155/0,02
Fluoruro	Trietil- amina	No	3-feniltio- perfluobutano- sulfonanilida	158/0,08
Cloruro	Dimetil- anilina	Cloroformo	3-fenoxidi- fluometano- sulfonanilida	36-38
Cloruro	Dimetil- anilina	Cloroformo	3-feniltiodi- fluometano- sulfonanilida	81-83

408 187



16 MAR 1972

Los ejemplos 2, 3 y 4 se refieren respectivamente a la preparación de compuestos de la fórmula I por los métodos B 1, B 2. y B 3.

5

Ejemplo 2

Se calienta una lechada formada por 4-bromotrifluorometanosulfonanilida (15 gramos, 0,05 mol),
tiofenolato cuproso (10 g., 0,058 mol), bicarbonato
de sodio (10 g.) y dimetilformamida (100 ml.) a una
temperatura de 145 a 150°C durante 2,5 días. La mezcla
de reacción se vierte en agua (2 litros), se remueve
por filtración el subproducto amarillo y se acidifica
el agua para obtener un aceite. Este aceite se destila
y se obtiene 4-feniltiotrifluorometanosulfonanilida,
de punto de ebullición de 159 a 163°C/0,5 mm.

Análisis;

Calculado para: $C_{13}H_{10}F_3NO_2S_2$: C, 46,8; H, 3,0; N, 4,2

Hallado: C, 46,3; H, 2,9; N, 4,3

Los compuestos siguientes se preparan utilizando el método B 1. ejemplificado específicamente en el ejemplo 2.

3-(4-clorofeniltio)trifluorometanosulfonanilida, p.f. 92,5-94,5

408 187

16



3-(4-fluofeniltio)trifluometanosulfonani-
lida, p.eb. 157-162°C/0,03 mm.

3-(3-metilfeniltio)trifluometanosulfonani-
lida, p.eb. 156-160°C/0,05 mm.

5 3-nitro-4-feniltio)trifluometanosulfonani-
lida, aislada en la forma de la sal trietilamónica, con
un punto de fusión de 110 a 112°C.

3-(2-metilfeniltio) trifluometanosulfonani-
lida, p.eb. 150-158°C/0,05 mm.

10

Ejemplo 3

Se calienta sobre baño de vapor durante una
hora una suspensión de 2-cloro-5-aminotrifluometanosul-
15 fonanilida (26 g., 0,085 mol) en agua (40 ml) y ácido
clorhídrico concentrado (15 ml). Se agrega más ácido
clorhídrico (15 ml) y la solución se enfría a tempe-
ratura entre 0° y 5°C. Se agrega nitrito de sodio (6
g, 0,085 mol) disuelto en una cantidad mínima de agua
20 mientras se mantiene la temperatura por debajo de los
5°C.

Se calienta una solución de hidróxido de so-
dio (,86. g) en agua (70 ml) a 110°C bajo atmósfera
de nitrógeno y se agrega tiofenol (18,7 g). La solu-
25 ción fría de la sal de diazonio se agrega en un perio-

408187

16

NOV 1972



do de una hora, se agita la mezcla por 30 minutos
adicionales, luego se la vuelve básica con solución
de hidróxido de sodio. Esta solución se extrae con
cloroformo, se acidifica con ácido clorhídrico con-
centrado y luego se le extrae con diclorometano. Los
5 extractos de diclorometano se secan sobre sulfato de
magnesio, se filtran y el disolvente se remueve bajo
vacío. La 2-cloro-5-feniltiotrifluometanosulfonani-
da sólida se recristaliza dos veces desde benceno y
10 se seca, y tiene un punto de fusión de 66-68°C.

Análisis:

Calculado para $C_{13}H_9ClF_3NO_2S_2$: C, 42,5; H, 2,5; N, 3,8
C, 42,9; H, 2,6; N, 4,0

15

Ejemplo 4

Se agita y aclienta una solución de hidróxi-
do de potasio (12,3 g, 0,22 mol), 2-cloro-5-nitrotri-
fluometanosulfonanilida (15,3 g, 0,05 mol), fenol (1,2
20 g, 0,05 mol), piridina (25 ml) y benceno (50 ml), re-
moviéndose el agua por medio de una trampa de Dean-Stark.
Después que se ha secado todo el benceno por destila-
ción se agrega más piridina (25 ml) y la mezcla se ca-
lienta entonces a 150°C. Se agrega una pequeña canti-
dad de cloruro cuproso y se continúa el calentamiento
25

4-11-72

408 187



5 durante varias horas. La mezcla se vierte en agua, se la trata con carbón vegetal descolorante y luego se la acidifica. Se separa y destila la capa orgánica. La fracción que hierve a 185-195°C/0,3 mm es solidificada por estricción, recristalizada dos veces desde hexano-tolueno, una vez desde hexano-tricloroetileno, obteniéndose 5-nitro-2-fenoxitrifluometanosulfonani-

Análisis:	%C	%H	%N
10 Calculado para $C_{13}H_9F_3N_2O_5S$:	43,0	2,5	7,7
Hallado	43,0	2,4	7,8

Los compuestos que siguen se preparan utilizando el método B 3 ejemplificado específicamente en el ejemplo 4:

15 5-nitro-2-feniltiotrifluometanosulfonanilida p.f. 98-100°C.

3-nitro-4-fenoxitrifluometanosulfonanilida, aislada en la forma de la sal trietilamónica, p.f. 72-74°C.

20 Los ejemplos 5 y 6 se refieren a la preparación de compuestos de la fórmula I por el método C.

Ejemplo 5

25 Se tratan 3-feniltiotrifluometanosulfonanilida (16,7 g, 0,050 mol) y acetona (25 ml.) enfriados

408 187



a -6° a -2°C con peróxido de hidrógeno al 30 por ciento (5,2 ml, 50,8 mili moles) en acetona (15 ml) durante noventa minutos. La mezcla se agita hasta que su temperatura es de alrededor de 25°C , tras lo cual la acetona se remueve bajo vacío. Se agrega benceno, se lo remueve bajo vacío para eliminar por azeotropía cualquier residuo de agua para obtener un aceite. El aceite es cromatografiado en una columna de "Florisil", eluyendo primero con benceno:tricloroetileno en proporción de 1:1, luego con benceno:diclorometano en proporción de 1:1 y finalmente con acetona. La fracción que se eluye con acetona se disuelve en una solución de hidróxido de sodio al 10 por ciento. Esta solución es extraída con éter dietílico y los extractos etéreos se descartan. Se acidifica entonces la solución para proporcionar una goma blanca que es extraída con éter dietílico. La capa etérea se seca sobre sulfato de magnesio, el disolvente es removido bajo vacío y se reocrystaliza la 3-fenilsulfoniltrifluorometanosulfonilida desde una mezcla de tricloroetileno y ciclohexano, luego dos veces desde ciclohexano, obteniéndose un sólido blanco de punto de fusión de $109,5-111^{\circ}\text{C}$.

Análisis:

25 Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}_2$: C, 44,8; H, 2,9; N, 4,0
Hallado: C, 44,5; H, 3,0; N, 3,9

408 187

16



Los compuestos que siguen se preparan usando el método general o específicamente ejemplificado en el ejemplo 5:

- 5 3-fenilsulfonilperfluoretanosulfonanilida
 2-fenilsulfoniltrifluometanosulfonanilida,
p.f. 87-89°C
- 4-fenilsulfoniltrifluometanosulfonanilida,
p.f. 121-123°C
- 10 2-metil-4-fenilsulfoniltrifluometanosulfon
anilida, p.f. 138-139,5°C
- 2-metil-5-fenilsulfoniltrifluometanosulfon
anilida, p.f. 113-115°C
- 4-(4-acetamidofenilsulfonil)trifluometano-
sulfonanilida, p.f. 233,5-235°C
- 15 4-(4-acetamidofenilsulfonil)trifluometano-
sulfonanilida, p.f. 202,5-204,5°C
- 2-metoxi-4-fenilsulfoniltrifluometanosul-
anilida, p.f. 117,5-119°C
- 2-metoxi-4-fenilsulfoniltrifluometanosul-
20 fonanilida, p.f. 124-216°C
- 4-(4-nitrofenilsulfonil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 178,5-180,5°C
- 4-(2-metilfenilsulfonil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 157-160°C.

25

4-11-72



408 187

- 4-(2-metilfenilsulfonil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 101-108°C
- 4-(3-metilfenilsulfonil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 168-173°C
- 5 4-(4-metilfenilsulfinil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 180-182°C
- 4-(4-metilfenilsulfonil)trifluometanosulfon
anilida; p.f. 172-175°C
- 4-(4-clorofenilsulfinil)trifluometanosulfon
10 anilida, p.f. 189-192°C
- 4-(4-clorofenilsulfonil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 165-169°C
- 4-(4-bromofenilsulfinil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 196-199°C
- 15 4-(4-bromofenilsulfonil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 186-189°C
- 4-(4-bromo-3-metilfenilsulfinil)trifluometana
nosulfonanilida, p.f. 154-160°C
- 4-(4-bromo-3-metilfenilsulfonil)trifluometana
20 nosulfonanilida, p.f. 173-178°C
- 4-(4-ter-butilfenilsulfonil)trifluometanosul
fonanilida, p.f. 219-223°C
- 4-(4-metoxifenilsulfinil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 169-172°C

25

4-11-72

408 187



4-(4-metoxifenilsulfonil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 178-181°C

4-(2,4-dimetilfenilsulfonil)-2-metiltrifluo-
metanosulfonanilida, p.f. 157-159°C

5 4-(2,5-diclorofenilsulfonil)-2-metiltrifluo-
metanosulfonanilida, p.f. 167-174°C

3-metil-4-fenilsulfinil trifluometanosulfon-
anilida, p.f. 180-183°C

10 3-metil-4-fenilsulfonil trifluometanosulfon-
anilida, p.f. 113-116°C

3-cloro-4-fenilsulfinil trifluometanosulfon-
anilida, p.f. 154-157°C

3-cloro-4-fenilsulfonil trifluometanosulfon-
anilida, p.f. 120-124°C

15 2-metil-4-(2-metilfenilsulfinil)trifluometa
nosulfonanilida, p.f. 146-150°C

2-metil-4-(2-metilfenilsulfonil)trifluometa
nosulfonanilida, p.f. 132-138°C

20 2-metil-4-(3-metilfenilsulfinil)trifluometa
nosulfonanilida, p.f. 119-122°C

2-metil-4-(3-metilfenilsulfonil)trifluometa
nosulfonanilida, p.f. 110-114°C

2-metil-4-(4-metilfenilsulfonil)trifluometa
nosulfonanilida, p.f. 170-173°C

408187

16



- 4-(4-clorofenilsulfinil)-2-metiltrifluometanosulfonanilida, p.f. 119-123°C
- 4-(4-clorofenilsulfonil)-2-metiltrifluometanosulfonanilida, p.f. 140-142°C
- 5 4-(4-bromofenilsulfinil)-2-metiltrifluometanosulfonanilida, p.f. 147-154°C
- 4-(4-bromofenilsulfonil)-2-metiltrifluometanosulfonanilida, p.f. 149-153°C
- 10 4-(4-bromo-3-metilfenilsulfonil)-2-metiltrifluometanosulfonanilida, p.f. 163-166°C
- 3-(2-metilfenilsulfonil)trifluometanosulfonanilida, p.f. 57-62°C
- 3-(4-metilfenilsulfonil)trifluometanosulfonanilida, p.f. 115-119°C
- 15 3-(4-clorofenilsulfonil)trifluometanosulfonanilida, p.f. 134-140°C

Ejemplo 6

- 20 A una solución agitada de 4-feniltiotrifluometanosulfonanilida (8,2 g, 0,0246 mol), preparada de acuerdo con el ejemplo 2 y una solución de hidróxido de sodio al 10 por ciento (8,83 ml) se agrega metaper
- 25 yodato de sodio (5,27 g, 0,0246 mol). El metaperyodato de sodio se lava con agua (140 ml) y la mezcla se agi

4-11-72

- 45 -

408 187



ta por una hora y media. Se agrega suficiente hidróxi
do de sodio al 10% para mantener la solución en un pH
básico. La mezcla se filtra, entonces el filtrado es
acidificado, extraído con cloroformo y secado sobre
5 sulfato de magnesio. La solución se filtra y luego el
disolvente se evapora en vacío. La 4-fenilsulfiniltri
fluometanosulfonanilida es recristalizada desde éter
isopropílico y isopropanol con tratamiento con carbón
vegetal descolorante para obtener un polvo blanco ma-
te, de p.f. 164-166°C.

10

Análisis:

Calculado para $C_{13}H_{10}F_3NO_3S_2$: C, 44,7; H, 2,9; N, 4,0

Hallado C, 45,0; H, 3,0; N, 4,0

15

Los compuestos que siguen se preparan utili
zando el método general C que se ejemplificó específi
camente en el ejemplo 6:

3-(2-metoxifenilsulfinil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 176,5-178,5°C

20

2-fenilsulfiniltrifluometanosulfonanilida,
p.f. 128-130°C

3-(4-clorofenilsulfinil)trifluometanosulfon
anilida, p.f. 117-119°C.

N-metil-3-fenilsulfiniltrifluometanosulfon-
anilida, p.f. 83-84,5°C

25

408 187

16



4-(4-nitrofenilsulfinil)trifluometanosulfon-
anilida, p.f. 205,5-207°C.

2-metil-4-fenilsulfiniltrifluometanosulfon-
anilida, p.f. 116-120°C

5 2-metil-5-fenilsulfiniltrifluometanosulfon-
anilida, p.f. 118,5-122,5°C

Los ejemplos 7 a 11 se refieren a la prepa-
ración de los compuestos de la fórmula I mediante el
método D.

10

Ejemplo 7

Se disuelve en ácido acético (125 ml) 4-fenil
tiotrifluometanosulfonanilida (17,8 g, 0,056 mol), lue
15 go se agrega acetato de sodio (4,6 g, 0,056 mol), y lue
go se agrega bromo (8,95 g, 0,056 mol) en un período
de cinco minutos. Después de agitar por una hora la mez
cla es calentada sobre un baño de vapor durante media
hora, luego vertida en 750 mililitros de agua. El pro-
20 ducto sólido se recupera por filtración, se lo disuel-
ve en diclorometano y se lo seca sobre sulfato de mag-
nesio. El disolvente es evaporado bajo vacío, y se di-
suelve el residuo en una mezcla de benceno-hexano. Se
agrega un exceso de trietilamina y el producto sólido
25 se aísla por filtración, luego se lo recristaliza dos

4-11-72

408 187

16



veces desde isopropanol, obteniéndose 2-bromo-4-feniltio
trifluometanosulfonanilida trietilamónica, p.f. 92-94°C.

Análisis:	%C	%H	%N
Calculado para $C_{13}H_9BrF_3NO_2S_2 \cdot C_6H_{15}N_3$	44,4	4,7	5,45
5 Hallado	45,1	4,9	5,5

Ejemplo 8

10 Se coloca 3-(2-metoxifeniltio)trifluometano-
sulfonanilida (16,5 g, 0,045 mol) en ácido acético gla-
cial (65 ml) y la mezcla se calienta hasta la tempera-
tura de reflujo (alrededor de 130°C). Se agrega ácido
yodhídrico en exceso (57%, 66 ml) y la mezcla se man-
tiene a su temperatura de reflujo durante 6 horas, y
15 luego se la agita alrededor de 70 horas a temperatura
normal de interior. La mezcla es diluida con agua, lue-
go extraída con diclorometano. Los extractos de diclo-
rometano se combinan y secan sobre sulfato de magnesio,
luego el disolvente es removido bajo vacío. El residuo
20 sólido se recrystaliza desde una mezcla de hexano y ben-
ceno, obteniéndose cristales blancos de 3-(2-hidroxife-
niltio)trifluometanosulfonanilida, p.f. 115-116,5°C.

Análisis:	%C	%H	%N
Calculado para $C_{13}H_{10}F_3NO_3S_2$	44,7	2,9	4,0
25 Hallado	44,5	2,9	4,0

408 187

16



Los compuestos que siguen se preparan usando el método del ejemplo 8:

3-(4-hidroxifenoxi)trifluometanosulfonanilida,
p.eb. 215-217°C/0,5 mm.

5 5-hidroxi-2-fenoxitrifluometanosulfonanilida,
p.f. 94-96°C.

Ejemplo 9

10 Se reduce sobre paladio en carbón vegetal a una presión de alrededor de 3,16 kg/cm² 5-nitro-2-fenoxitrifluometanosulfonanilida (12,4 g, 0,0342 mol) en etanol. Una vez que se ha completado la absorción de hidrógeno la mezcla se filtra, luego el filtrado es
15 evaporado en vacío a un sólido que se sublima para obtener como un sólido blanco 5-amino-2-fenoxitrifluometanosulfonanilida, de un punto de fusión de 120,5 a 123°C.

Análisis:	%C	%H
20 Calculado para C ₁₃ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₃ S:	47,0	3,3
Hallado	47,0	3,4

Los compuestos que siguen se preparan empleando el método del ejemplo 9, pero puede utilizarse alternativamente el níquel Raney como catalizador de reducción.
25

4-11-72

408 187



4-(4-aminofeniltio)trifluometanosulfonani-
li-
da, p.f. 116-5-118°C.

5-amino-2-feniltiotrifluometanosulfonani-
li-
da, p.f. 103-106°C.

5 4-amino-2-fenoxitri-
fluometanosulfonani-
lida, aislado en la forma de la sal sódica, p.f. 205-207°C

3-amino-4-feniltiotri-
fluometanosulfonani-
li-
da, aislado en la forma de la sal trietilamónica, p.f.
106-108,5°C

10 4-amino-2-feniltio-
trifluometanosulfonani-
li-
da, p.f. 106-108,5°C.

Ejemplo 10

15 Se disuelve en ácido acético glacial 5-ami-
no-2-fenoxitri-
fluometanosulfonani-
lida (1,5 g, 4,5 mi-
limoles) y se trata anhídrido acético en exceso (alre-
20 dedor de 0,5 g) y la solución se agita durante dos ho-
ras. Luego se vierte la solución en agua y el producto
sólido se aísla por filtración, se disuelve en etanol
y se trata con carbón vegetal descolorante. El etanol
es evaporado en vacío, luego se recristaliza desde una
mezcla de cloroformo-tolueno-hexano para obtener así
25 un sólido color tostado, que es 5-acetamido-2-fenoxi-
trifluometanosulfonani-
lida, de un punto de fusión de

16 NOV 1972

408 187

184 a 186°C.

Análisis:	%C	%H	%N
Calculado para $C_{15}H_{13}F_3N_2O_4S_2$:	48,1	3,5	7,5
Hallado	47,8	3,5	7,8

5 Los compuestos que siguen se preparan empleando el método del ejemplo 10.

4-(4-acetamidofeniltio)trifluometanosulfon-anilida, p.f. 185,5-187°C

10 3-acetamido-4-feniltiotrifluometanosulfon-anilida, p.f. 179-182,5°C

2-acetamido-4-feniltiotrifluometanosulfon-anilida, p.f. 185,5-187°C.

Ejemplo 11

15

Se disuelve 4-feniltiotrifluometanosulfon-anilida en ácido acético glacial y se lo trata con una cantidad equimolar de ácido nítrico al 70 por ciento. La mezcla se agita durante una hora, luego se la vierte en agua. El producto sólido se recoge por filtración y se recristaliza desde etanol, obteniéndose 2-nitro-4-feniltiotrifluometanosulfon-anilida, p.f. 105,5-107°C.

20

Análisis	%C	%H	%N
25 Calculado para $C_{13}H_9F_3N_2O_4S_2$:	41,25	2,4	7,4
Hallado	41,2	2,4	7,4

4-11-72



408187

Los compuestos que siguen se preparan usando el método expuesto en el ejemplo 11:

- 2-(4^o-clorofenoxi)-4-nitrotrifluometanosulfon
anilida, p.f. 129-130°C
- 5 5-cloro-4-nitro-2-fenoxitrifluometanosulfon-
anilida, p.f. 123-125°C
- 5-metil-4-nitro-2-fenoxitrifluometanosulfon-
anilida, p.f. 97-99°C
- 5-metoxi-4-nitro-2-fenoxitrifluometanosulfon
10 anilida, p.f. 133-135°C
- 4-nitro-2-fenoxidifluometanosulfonanilida,
p.f. 92-94°C
- 4-nitro-2-feniltiotrifluometanosulfonanilida,
p.f. 69-70,5°C.

15 Los ejemplos 12 a 15 se refieren a la prepara-
ción de los compuestos de la fórmula I por el método
E.

Ejemplo 12

20

Se combina 2-metil-4-fenilsulfoniltrifluome-
tanosulfonanilida sódica con acetona con una cantidad
equimolar de cloroformiato de etilo y la mezcla se agi-
ta a temperatura normal de interior durante toda la no-
25 che. Después la mezcla se filtra y el filtrado es eva-

408187

porado en vacío para obtener N-etoxicarbonil-2-metil-
-4-fenilsulfoniltrifluometanosulfonanilida, p.f.
118-120°C.

5 Los compuestos que siguen se prepararon usando el método del ejemplo 12.

N-etoxicarbonil-3-fenoxitrifluometanosulfon
anilida, p.eb. 175°C/0,1 mm

N-etoxicarbonil-2-metil-4-feniltiotrifluome
tanosulfonanilida, p.f. 63-64,5°C.

10

Ejemplo 13

15 Se disuelve en acetona 3-fenoxitrifluometanosulfonanilida, se trata con una cantidad equimolar de carbonato de sodio y se agita durante una hora. Luego se agrega yoduro de metilo en exceso y la mezcla se agita durante toda la noche. La mezcla es luego filtrada y el filtrado se hace evaporar en vacío. El residuo se extrae con una mezcla de cloroformo y agua,
20 y luego la capa de cloroformo es secada sobre sulfato de magnesio anhidro. El cloroformo se evapora bajo vacío para dar un residuo que es destilado. El producto, que es N-metil-3-fenoxitrifluometanosulfonanilida, hierve a 124-126°C/0,05 mm.

25 El compuesto que se menciona a continuación

408187

16 NOV 1972



se preparó usando el método del ejemplo 13:

N-metil-3-feniltiotrifluometanosulfonani-
da, p.eb. 150°C/0,05 mm.

5

Ejemplo 14

Calentando suavemente se disuelve 2-metil-4-
-fenilsulfonil trifluometanosulfonanilida sódica en 1,2-
-dimetoxietano. Se disuelve una cantidad equimolar de
10 bromuro de cianógeno en una pequeña cantidad de 1,2-di-
metoxietano y se agrega a la solución caliente. La mez-
cla es calentada hasta su temperatura de reflujo y man-
tenida en la misma durante una hora. Luego se filtra
la mezcla y el filtrado es evaporado en vacío para ob-
15 tener el producto deseado, N-ciano-2-metil-4-fenilsul-
fonil trifluometanosulfonanilida, p.f. 89-90, 5°C.

Ejemplo 15

20

25

Se agita 2-metil-4-fenilsulfonil trifluometa-
nosulfonanilida en acetona mientras se agrega una can-
tidad equimolar de cloruro de metanosulfonilo, y se
continúa la agitación durante toda la noche. Después
se filtra la mezcla, y el filtrado es evaporado en
vacío. El residuo se disuelve en diclorometano, luego



se lava con hidróxido de sodio diluido finalmente en agua. El producto, N-metanosulfonil-2-metil-4-fenil-sulfoniltrifluometanosulfonanilida, se recupera por evaporación del diclorometano, seguida por cromatografía de elución del producto, que es un aceite.

Los ejemplos 16 a 17 se refieren a la preparación de sales de acuerdo con la fórmula I a partir de los compuestos en forma de ácido.

10

Ejemplo 16

Este ejemplo se refiere a la preparación de la 3-fenoxiperfluoretanosulfonanilida trietilamónica.

Se agitan durante 6 horas a temperatura normal de interior 3-fenoxiperfluoretanosulfonanilida cruda (4,7 g, 0,10 mol) preparada a partir de fluoruro de perfluoretanosulfonilo y 3-fenoxianilina por el método A, éter diisopropílico (50 ml) y trietilamina (20,2 g, 0,20 mol), la solución se filtra y la sal se aísla removiendo los volátiles en vacío. El producto es 3-fenoxiperfluoretanosulfonanilida trietilamónica, la que es recristalizada desde una mezcla de éter diisopropílico e isopropanol, p.f. 80,5-82,5°C.

Análisis:

25 Calculado para $C_{14}H_{10}F_5NO_3S$: C, 51,3; H, 5,4; N, 6,0
Hallado C, 51,4; H, 5,4; N, 5,8

408187



Empleando el procedimiento del ejemplo 16 se preparan los siguientes compuestos:

5-amino-2-fenoxitrifluometano-sulfonanilida trietilamónica, p.f. 130-134°C.

5 3-feniltioperfluoretanosulfonanilida trietilamónica, p.f. 78,5-81,5°C

2-(4-clorofenoxi)trifluometanosulfonanilida trietilamónica, p.f. 78-84°C

10 5-amino-2-fenoxidifluometanosulfonanilida trietilamónica, p.f. 70-120°C (d)

5-nitro-2-fenoxidifluometanosulfonanilida trietilamónica, p.f. 70-74°C

4-feniltio-2-trifluometiltrifluometanosulfonanilida trietilamónica, p.f. 88-92°C

15 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)trifluometanosulfonanilida, p.f. 127-129°C.

Ejemplo 17

20 Se disuelve 3-fenilsulfonilperfluoretanosulfonanilida en acetona y se trata con una cantidad equimolar de carbonato de sodio. La solución es agitada durante toda la noche, luego filtrada y evaporada hasta la sequedad para dar un sólido blanco. El producto,
25 que es 3-fenilsulfonilperfluoretanosulfonanilida, se

403 187

16



72

recristaliza desde isopropanol y se comprobó que se funde a una temperatura superior a los 300°C.

Análisis:	%C	%H
Calculado para $C_{14}H_9F_5NNaO_4S_2$:	38,4	2,1
5 Hallado	38,5	2,3

El compuesto que sigue es preparado empleando el método que se explicado en el ejemplo 17:

4-nitro-2-fenoxitrifluometanosulfonanilida sódica, de punto de fusión de 281 a 282°C

10 Los siguientes compuestos adicionales de la invención se preparan también utilizando uno y otro de los procedimientos precedentes:

	Nombre	Punto de fusión en °C
15	4-(1-naftiltio)trifluometanosulfon-anilida	74-76
	4-(1-naftilsulfonil)trifluometanosulfon-anilida	176-179
	4-(3-metoxifenilsulfonil)trifluometanosulfon-anilida	130-133
20	4-(3-metoxifenilsulfonil)trifluometanosulfon-anilida	161-163
	4-(3,4-diclorofenilsulfonil)trifluometanosulfon-anilida	164-168
25	4-(3,4-diclorofenilsulfonil)trifluometanosulfon-anilida	176-180

408 187

16



	Nombre	Punto de fusion en °C
	4-(2,5-diclorofenilsulfinil)tri- fluometanosulfonanilida	188-192
5	4-(2,5-diclorofenilsulfonil)tri- fluometanosulfonanilida	164-180
	4-(4-bromo-3-metilfenilsulfinil)-2- metiltrifluometanosulfonanilida	133-136
	4-(4-bromo-3-metilfenilsulfonil)-2- metiltrifluometanosulfonanilida	163-166
10	4-(4-ter-butilfeniltio)-2-metiltri- fluometanosulfonanilida	101-104
	4-(4-ter-butilfenilsulfinil)-2-metil- trifluometanosulfonanilida	157-165
15	4-(4-ter-butilfenilsulfonil)-2-metil- trifluometanosulfonanilida	187-193
	3-(2,4-dimetilfeniltio)trifluo- metanosulfonanilida	160-162 ^o /0,1 mm
	3-(2,4-dimetilfenilsulfinil)tri- fluometanosulfonanilida	115-122
20	3-(2,4-dimetilfenilsulfonil)tri- fluometanosulfonanilida	106-111
	3-(1-naftiltio)trifluometanosul- fonanilida	172-180 ^o /0,18 mm
25	3-(1-naftilsulfinil)trifluometano- sulfonanilida	143-149

408 187

16



	<u>Nombre</u>	<u>Punto de fusión en °C</u>
	3-(1-naftilsulfonil)trifluometano- sulfonanilida	134-142
5	3-(3,4-diclorofeniltio)trifluo- metanosulfonanilida	174-176°/0,8
	3-(2-naftiltio)trifluometanosul- fonanilida	67,5-71
	3-(2-naftilsulfinil)trifluometano- sulfonanilida	180-187
10	3-(2-naftilsulfonil)trifluometano- sulfonanilida	175-178
	3-(4-fluorofenilsulfinil)trifluo- metanosulfonanilida	92-94
15	3-(4-fluorofenilsulfonil)trifluo- metanosulfonanilida	108-112
	3-(2-metilfenilsulfinil)trifluo- metanosulfonanilida	114-120
	3-(3-metilfenilsulfinil)trifluo- metanosulfonanilida	98-101
20	3-(3-metilfenilsulfonil)trifluo- metanosulfonanilida	92-94
	3-(4-metilfenilsulfinil)trifluo- metanosulfonanilida	103-104
25	4-(4-ter-butilfenilsulfinil)trifluo- metanosulfonanilida	183-186

408 187

16 NOV 1972



	<u>Nombre</u>	<u>Punto de fusión en°C</u>
	4-(1-naftilsulfinil)trifluometano- sulfonanilida	175-178
5	2-metil-4-(2-naftiltio)trifluo- metanosulfonanilida	116-117
	2-metil-4-(2-naftilsulfinil)tri- fluometanosulfonanilida	165-173
	2-metil-4-(2-naftilsulfonil)tri- fluometanosulfonanilida	165-167
10	2-metil-4-(1-naftiltio)trifluo- metanosulfonanilida	115-119
	2-metil-4-(1-naftilsulfinil)tri- fluometanosulfonanilida	205-209
15	2-metil-4-(1-naftilsulfonil)tri- fluometanosulfonanilida	190-195
	4-(3-metoxifenilsulfinil)-2-metil- trifluometanosulfonanilida	138-140
	4-(3-metoxifenilsulfonil)-2-metil- trifluometanosulfonanilida	135-137
20	4-(4-acetamidofeniltio)-2-metiltri- fluometanosulfonanilida	153-154
	4-(2,4-dimetilfenilsulfinil)-2-metil- trifluometanosulfonanilida	157-160
25	4-(2,5-diclorofenilsulfinil)-2-metil- trifluometanosulfonanilida	156-160



408 187.

	<u>Nombre</u>	<u>Punto de fusión en °C</u>
	3-(3-metoxifeniltio)trifluometano- sulfonanilida	180-185 ^o /0,4 mm
5	3-(3-metoxifenilsulfonil)trifluo- metanosulfonanilida	83-88
	4-feniltio-3-trifluometiltrifluo- metanosulfonanilida	75-78
	4-(2,5-dimetilfeniltio)trifluo- metanosulfonanilida	163-165 ^o /0,5 mm
10	4-(2,5-dimetilfenilsulfinil)trifluo- metanosulfonanilida	164-168
	4-(2,5-dimetilfenilsulfonil)trifluo- metanosulfonanilida	158-161

15 Los ejemplos 18 a 22 se refieren a la prepara-
ción de precursores de compuestos de la fórmula I.

Ejemplo 18

20 Bajo una atmósfera de nitrógeno se calienta a
rápido reflujo y se trata con 0,20 equivalentes de hidró-
xido potásico acuoso una mezcla de 2-clorofenol (26,0 g,
0,202 mol), piridina (25 ml) y benceno (50 ml). El agua
se elimina por destilación azeotrópica por un período de
25 tres horas. A continuación el benceno es removido por des-
tilación, la solución se enfría por debajo de su punto de

408187



ebullición y se agrega 3-bromonitrobenceno (40,4 g,
0,20 mol) y cloruro cuproso (2,0 g). Entonces se ca-
lienta la mezcla por un período de 20 horas a 160°C,
y luego se la mezcla con ácido clorhídrico al 10 por
5 ciento. Esta nueva mezcla se extrae con diclorometano
y la capa orgánica es destilada fraccionalmente obte-
niéndose éter 2-cloro-3'-nitrodifenílico, p.eb. 176-182/
0,75 mm.

Usando el método del ejemplo 18 recién expues-
10 to, se preparan también los siguientes compuestos:

éter 2,3-dimetil-3'-nitrodifenílico, de pun-
to de ebullición de 160 a 162°C/0,3 mm.

éter 4-cloro-3'-nitrodifenílico, p.eb. de 165
a 178°C/0,65 mm.

15 éter 3-cloro-3'-nitrodifenílico, p.eb. de 160
a 180°C/0,6 mm.

éter 4-metoxi-3'-nitrodifenílico, p.eb. de
165°C/0,6 mm

20 éter 3-trifluometil-3'-nitrodifenílico, p.eb.
de 140°C/0,11 mm.

Ejemplo 19

Se mezclan bajo una atmósfera de nitrógeno y
25 se refluyen con etanol a 95 por ciento (250 ml) duran-

408187

16



te toda la noche tiofenil recién destilado (24,8 g, 0,225 mol) y óxido cuproso (14,95 g, 0,10, como activo en 96 por ciento). El sólido amarillo brillante se filtra, se separa del óxido cuproso y se seca.

5

Se disuelve tiofenolato cuproso (17,25 g, 0,10 mol) con 3-bromonitrobenzoceno (20,2 g, 0,10 mol) en quinoleína (100 ml) y piridina (20 ml) y se calienta (bajo atmósfera de nitrógeno) durante una hora a 150°C y 2 horas a 165-170°C. La mezcla se deja enfriar, luego se la vierte en ácido clorhídrico acuoso (160 mililitros de ácido clorhídrico concentrado y 600 mililitros de agua) y se agita durante dos horas. La capa acuosa se decanta y extrae con éter dietílico (2 x 150 ml). Las capas de éter se lavan con ácido clorhídrico al 10 por ciento, agua, hidróxido amónico concentrado y agua, luego secada sobre sulfato de magnesio. La destilación fraccional da sulfuro de 3-nitrodifenilo (150-180°C/0,7 mm.), que se solidifica al ser estriado cuando está suspendido en éter de petróleo.

10

15

20

Ejemplo 20

Se calienta brevemente sobre un baño de vapor una mezcla de 2-metil-5-nitroanilina (76,1 g, 0,50

25

4-11-72

408 187



mol), ácido clorhídrico concentrado (75 ml) y agua (200 ml) y se agrega una porción adicional de ácido clorhídrico (75 ml). Esta solución es enfriada a una temperatura de 0 a 5°C y mantenida a dicha temperatura, y tratada con nitrito de sodio (35,5 g, 0,50 mol).

Se calienta una solución de hidróxido de sodio (50 g, 1,25 mol) en agua (300 ml) a 90°C bajo una atmósfera de nitrógeno, y se agrega entonces tiofenol (110 g, 1,0 mol). Esta solución es tratada con la solución del compuesto de diazonio en porciones de 20 ml a lo largo de un período de una hora. Finalmente la mezcla es mantenida a 90°C por una hora, y luego acidificada con ácido clorhídrico. La solución es destilada en corriente de vapor, el residuo es extraído con diclorometano y el sulfuro de 2-metil-5-nitrodifenilo es separado por destilación fraccionada, y tiene un punto de ebullición de 148°C/0,15 mm. Cuando se lo recristaliza dos veces desde hexano su punto de fusión es 65,5 a 68°C.

Ejemplo 21

Se trata una mezcla de cloruro de aluminio (29,4 g, 0,22 mol) y benceno (250 ml) a temperatura de reflujo con cloruro de 3-nitrobenzenosulfonilo (44,3 g,

408 187



1972

0,250 mol) en benceno (50 ml) a través de un período de 30 minutos. Después de 80 minutos se agrega cloruro de aluminio adicional (9 g). Después de otros 90 minutos más la mezcla es enfriada y luego vertida en una mezcla de ácido clorhídrico y hielo. Esta mezcla es extraída con diclorometano y el diclorometano es removido luego bajo vacío. La 3-nitrodifenilsulfona es un sólido amarillo pálido después de su recristalización desde etanol, p.f. 77-79°C.

10

Ejemplo 22

Se calienta sulfuro de 3-nitrodifenilo crudo (4,6 g, 0,2 mol, 96 por ciento) a 40°C con níquel Raney (10 g) bajo una atmósfera gaseosa de hidrógeno (3 atm.) durante 16 horas en etanol (200 ml). Se agregó azufre, la mezcla fue filtrada y el etanol removido bajo vacío. El aceite amarillo resultante destilaba a 122°C./10-5 mm., obteniéndose 3-tiofenoxianilina, que era adecuada para utilizar sin purificación adicional.

15

20

Ejemplo 23

La sal sódica de la 5-amino-2-fenoxitri-fluor metanosulfonanilida es hecha reaccionar con cloroformo

25

4-11-72

408187



miato de etilo en acetona para proporcionar un buen rendimiento de 5-(N-carbetoxiamino)-2-fenoxitrifluometanosulfonanilida, en la forma de agujas blancas, con un punto de fusión de 116-117°C.

5	Análisis:	%C	%H
	Calculado para $C_{16}H_{15}F_3N_2O_5S$:	47,6	3,7
	Hallado	47,4	3,7

Ejemplo 24

10

Se hace reaccionar 5-amino-2-fenoxitrifluometanosulfonanilida con formaldehído y ácido fórmico de acuerdo con la bien conocida reacción de Eschweiler-Clarke, de lo cual se obtiene 5-(N,N-dimetilamino)-2-fenoxitrifluometanosulfonanilida, de punto de fusión de 127 a 135°C.

15

Ejemplo 25

20

Se oxida 4-metiltio-2-fenoxitrifluometanosulfonanilida usando un exceso de peróxido de hidrógeno en ácido acético sobre un baño de vapor. El producto es precipitado mediante la adición de agua, luego recristalizado desde etanol, obteniéndose 4-metilsulfonil-2-fenoxitrifluometanosulfonanilida, p.f. 182-184°C.

25



408 187

Son compuestos adicionales de la invención que fueron preparados usando los métodos que expuestos, los siguientes:

- 5 4-metiltio-2-fenoxitrifluometanosulfonani-
da, p.f. 82-84°C;
- 2-fenoxidifluometanosulfonanilida, p.f.
57-58°C;
- 5-acetamido-4-amino-2-fenoxitrifluometanosul-
fonanilida, de punto de fusión de 189 a 190°C (con des-
10 composición);
- 5-amino-2-(4-fluorfenoxi)trifluometanosulfo-
nanilida, aislada en la forma de la sal trietilamóni-
ca, p.f. 82-84,5°C;
- 15 4-amino-2-(4-clorofenoxi)trifluometanosulfon-
anilida, aislada en la forma de la sal trietilamónica,
p.f. 130-140°C;
- 4-amino-5-cloro-2-fenoxitrifluometanosulfon-
anilida, aislada en la forma de la sal trietilamónica,
p.f. 128-133°C;
- 20 4-amino-5-metoxi-2-fenoxitrifluometanosulfon-
anilida, aislada en la forma de la sal trietilamónica,
p.f. 110-120°C;
- 4-amino-2-fenilsulfoniltrifluometanosulfonani-
lida, aislada en la forma de la sal trietilamónica, y
25 se descompone por encima de los 150°C;

16 NOV 1972

408187

3-cloro-4-nitro-2-fenoxitrifluometanosulfon
anilida, p.f. 101-102°C;

5-acetamido-4-nitro-2-fenoxitrifluometanosul
fonanilida, p.f. 142,5-144,5°C.,

5 2-(4-fluofenoxi)-5-nitrotrifluometanosulfon
anilida, p.f. 95-97°C;

4-nitro-3-fenoxitrifluometanosulfonanilida,
punto de fusión de 63-66°C, y 2-nitro-5-fenoxitriflu
metanosulfonanilida, punto de ebullición de 155-160°C/-

10 0,1 mm, se obtienen como una mezcla separable por des-
tilación fraccionada;

4-nitro-2-fenilsulfoniltrifluometanosulfon-
anilida, de un punto de fusión de 141 a 142°C.

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia, no nueva, pe
ro no presentada, practicada, ni divulgada en España,
que se presentan para que sean objeto de esta solici-
tud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los
siguientes:

25

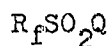
4-11-72

408 187

16



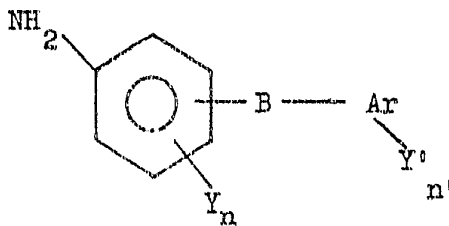
1.- Un procedimiento de preparar un compuesto de fluoroalcohilsulfonamidoarilo, caracterizado porque (a) se hace reaccionar un compuesto de la fórmula



5 en la que R_f es un radical fluoroalcoholo inferior que tiene al menos 2 átomos de fluor unidos al átomo de carbono alfa y Q es un átomo de halógeno o la agrupación correspondiente de anhídrido, OSO_2R_f con una arilamina de la fórmula

10

15



20

25

en la que Y e Y' son independientemente halógeno, alcoholo, alcoxi, nitro, amino, alcanamido, haloalcoholo, hidroxilo, dialcoholilamino, carbaloalamino, alcoholitio, alcoholilsulfonilo, alcanoililo, dialcoholilsulfamilo o alcoholilsulfinito, n y n' son independientemente cero, uno o dos, Ar es fenilo o naftilo y B es oxígeno, azufre, sulfinito o sulfonilo, y obtener un compuesto de la fórmula

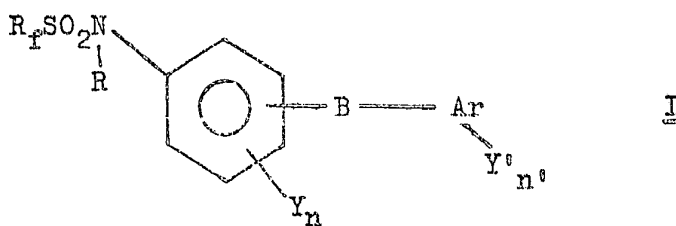
4-11-72

408 187

16 NOV 1972



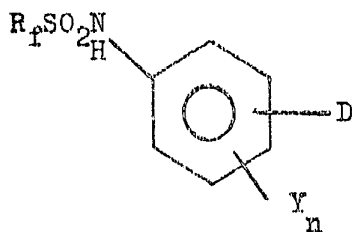
5



en la que R_f , Y , Y' , n , n' , Ar y B son como se han de-
finido anteriormente y R es hidrógeno, o (b) se hace
reaccionar un compuesto de la fórmula

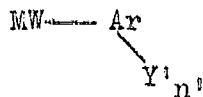
10

15



en la que R_f , Y y n son como se han definido anterior-
mente y D es halógeno o diazonio, con un compuesto de
la fórmula

20



25

Re

4-11-72

- 70 -

408187

16



en la que M es metal alcalino, W es oxígeno o azufre y Ar, Y' y n' son como se han definido anteriormente, a condición de que cuando D sea halógeno, M puede ser también cobre, y con la condición adicional de que cuando D sea un grupo diazonio, W no puede ser oxígeno, y obtener un compuesto de la fórmula I antes citada en la que R es hidrógeno y, si se desea, (c) se hace reaccionar, además, un producto de (a) o (b) con una base adecuada para formar un compuesto de acuerdo con la fórmula I en la que R es un catión aceptable en horticultura y, si se desea, (d) se hace reaccionar, además, un producto de (c) en que R es un catión adecuado tal como sodio o potasio, con un halogenuro de alcohol inferior adecuado o un sulfato de dialcohol, un haluro cianogeno, un haluro de alcohol sulfonilo inferior o un agente de acilación para formar un compuesto de acuerdo con la fórmula I en la que R es un alcohol inferior, ciano, alcohol sulfonilo inferior o $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-A-R}'$ en que R' es alcohol inferior y A es oxígeno o un enlace carbono-carbono, a condición de que los grupos alifáticos individuales que aparecen en los restos R_f, R, R', Y e Y' contengan de 1 a 4 átomos de carbono.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que R es hidrógeno.

3.- Un procedimiento según la reivindicación

25

4-11-72

408 187



1, en el que Ar es fenilo.

4.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el que Ar es naftilo.

5 5.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el que R es un catión aceptable en horticultura.

6.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el que R_f contiene un átomo de carbono.

7.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el que R_f es perfluoroalcoholo.

10 8.- Un procedimiento según la reivindicación
7, en el que R_f es trifluorometilo.

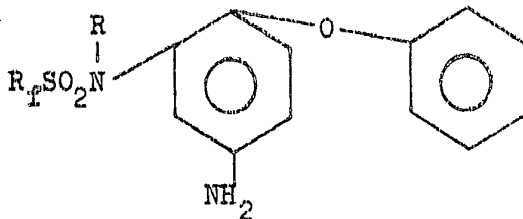
9.- Un procedimiento según la reivindicación
8, en el que R es hidrógeno.

15 10.- Un procedimiento según la reivindicación
8, en el que R es un catión aceptable en horticultura.

11.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el que B es oxígeno.

12.- Un procedimiento según la reivindicación
11, para la preparación de un compuesto de la fórmula

20



25

4-11-72

- 72 -

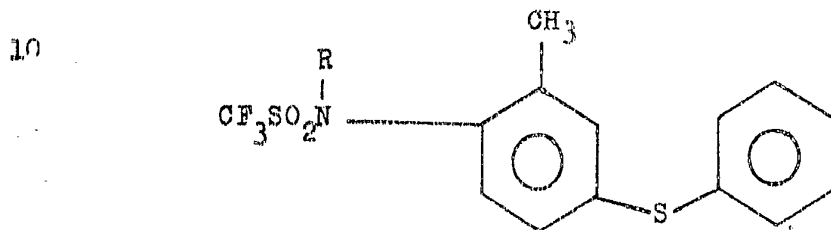
408187

16 NOV 1972

13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, para la preparación de 5-amino-2-fenoxitri-fluorometansulfonanilida.

14.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que B es azufre.

15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, para la preparación de un compuesto de la fórmula



16.- Un procedimiento según la reivindicación 15, para la preparación de 2-metil-4-feniltiotri-fluorometansulfonanilida.

17.- Un procedimiento según la reivindicación 14, para la preparación de 2-nitro-4-feniltiotri-fluorometansulfonanilida.

18.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que B es sulfinilo.

19.- Un procedimiento según la reivindicación 18, para la preparación de un compuesto de la fórmula

4-11-72

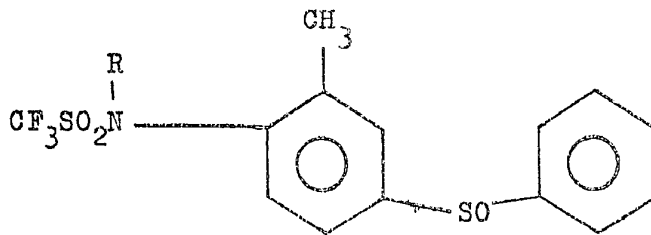
Ag

408187

16



5



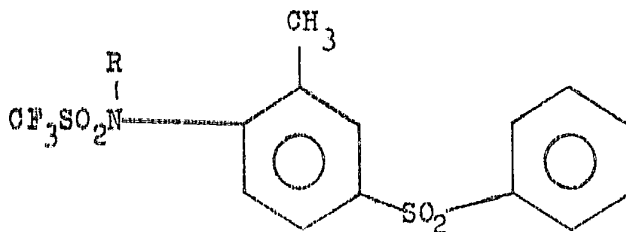
10

20.- Un procedimiento según la reivindicación 19, para la preparación de 2-metil-4-fenilsulfiniltri-fluorometansulfonamida.

21.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que B es sulfonilo.

22.- Un procedimiento según la reivindicación 21, para la preparación de un compuesto de la fórmula

15



20

23.- Un procedimiento según la reivindicación 22, para la preparación de 2-metil-4-fenilsulfoniltri-fluorometansulfonamida.

25

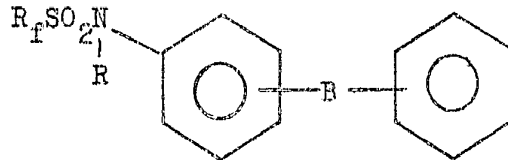
24.- Un procedimiento según la reivindicación

4-11-72

40818716 NOV 1972



3, para la preparación de un compuesto de la fórmula



25.- Un procedimiento de preparar un compuesto
10 de fluoroalcohilsulfonamidoarilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an
tecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de setenta y cinco hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 NOV. 1972

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder. *[Signature]*

[Handwritten mark]
4-11-72
JAR.

75