



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	15 A1
21	427.897	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	2.7.74.	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 23 33 848.9	3 de julio de 1.973	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C, A01N	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ETHERES 4-TRIFLUORMETIL-DIFENILICOS HALOGENADOS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Lothar Rohe., Dr. Jürgen Schramm., Dr. Erich Klauke., Dr. Ludwig Eue., Dr. Robert Rudolf.

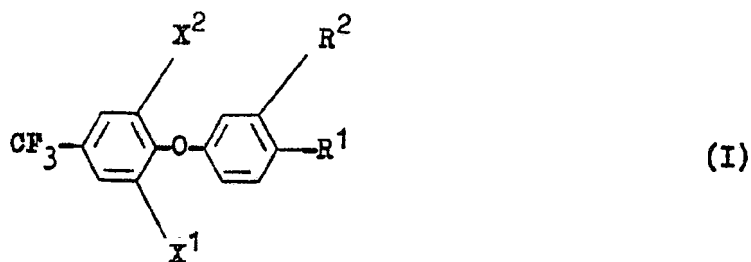
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos éteres 4-trifluormetil-difenílicos halogenados, útiles como herbicidas.

Ya se dió a conocer que para combatir malezas pueden emplearse el éter 2,4-dicloro-4'-ciano-difenílico y el éter 2,4,4-tricloro-4'-ciano-difenílico (compárese: Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana No. 1.912.000) y además el éter 2,4-dicloro-4'-nitrodifenílico (compárese: Patente norteamericana No. 3.080.225); el compuesto últimamente mencionado es un preparado corriente en el comercio conocido bajo el nombre común "Nitrofen". Sin embargo, particularmente en bajas cantidades y concentraciones de aplicación, las precipitadas sustancias activas no son eficaces contra todas las malezas, por ejemplo, son poco eficaces contra especies de Echinochloa, tales como la Echinochloa crus galli ocurrente en arrozales, y contra especies de eleocharis, tales como por ejemplo, Eleocharis palustris.

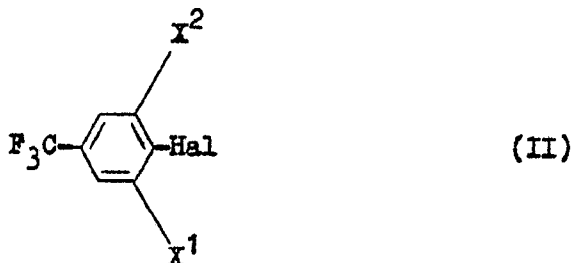
Ahora se ha encontrado que tienen fuertes propiedades herbicidas los éteres 4-trifluormetil-difenílicos halogenados de la fórmula



en la que R¹ es alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, o da uno con hasta 4 átomos de carbono, y aminotiocarbonilo, R² es hidrógeno y metilo, X¹ es halógeno y X² es hidrógeno y halógeno.

Además, se ha encontrado que se obtienen los éteres 4-trifluorometil-difenílicos halogenados de la fórmula I, si 4-halogenobencenotrifluoruros de fórmula:

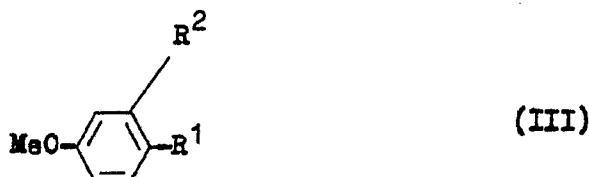
5



10

en la cual X^1 y X^2 tienen los significados arriba definidos y Hal representa halógeno, se hacen reaccionar con fenolatos de fórmula

15



20

en la cual R^1 y R^2 tienen los significados arriba indicados y Me representa un metal alcalino, eventualmente en presencia de un disolvente aprótico.

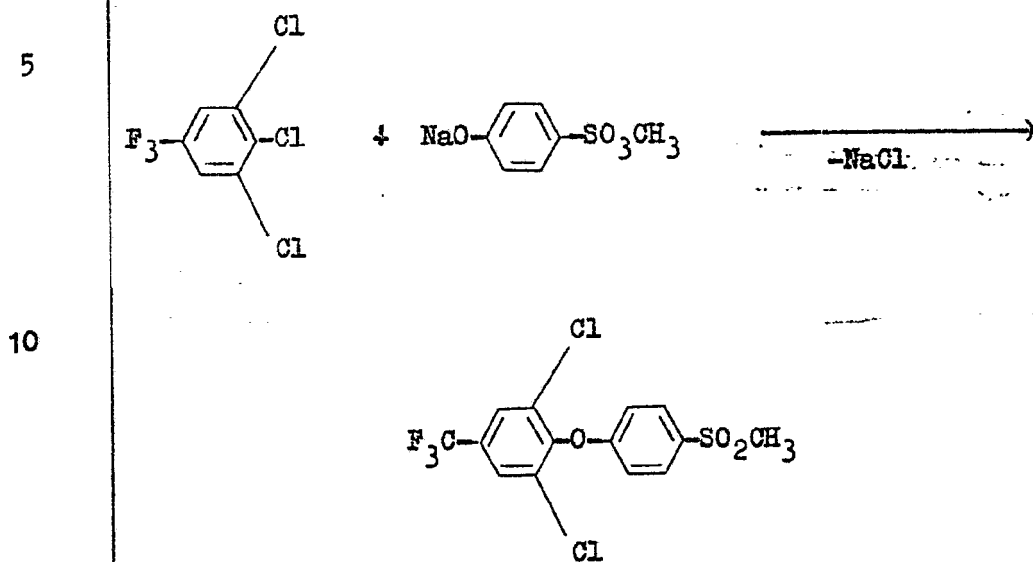
25

Sorprendentemente, los éteres 4-trifluorometil-difenílicos halogenados según la invención muestran un efecto herbicida considerablemente superior a aquél de los compuestos conocidos del estado de la técnica, tales como éter 2,4-dicloro-4'-ciano-difenílico, éter 2,4,6-tricloro-4'-ciano-difenílico y éter 2,4-dicloro-4'-nitro-difenílico. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

30

Si según el procedimiento de la invención, como sustancias de partida, se emplean trifluoruro de 3,4,5-tricloroben-

ceno y p-metilsulfonil-fenolato de sodio, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Los trifluoruros de 4-halobenocenos aplicables como sustancias de partida para la reacción, están definidos por la fórmula general (II). En esta fórmula, X¹ representa preferiblemente cloro, X² representa preferiblemente hidrógeno o cloro y Hal representa preferiblemente cloro. Los trifluoruros de 4-halobenocenos de la fórmula (II) son en parte conocidos (compárese: J. Am. Chem. Soc. 57, 2066-2068 (1.935) y Patente norteamericana No. 2.654.789); los trifluoruros de 4-halobenocenos aún no conocidos pueden ser preparados según los métodos ahí descritos por halogenación de trifluoruros de benocenos (aquí sea llamada la atención sobre las indicaciones detalladas en los ejemplos de preparación).

Los fenolatos o tiofenolatos aplicables como sustancias de partida para la reacción, están definidos por la fórmula general (III). En esta fórmula, R¹ representa preferiblemente

aminotiocarbonilo: además, alquiltio, alquilsulfinilo y alquil-
sulfonilo, cada uno con hasta 3 átomos de carbono, particular-
mente metiltio, etiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, metil-
sulfonilo y etilsulfonilo, R² representa preferiblemente hidró-
geno y metilo. Me representa preferiblemente sodio y potasio.
5 Los fenolatos de sodio y de potasio, respectivamente los fenola-
tos de sodio y de potasio de la fórmula (III) son generalmente
conocidos.

En la realización de la reacción según el invento, en
10 tran en consideración como diluyentes todos los disolventes
apróticos. A estos pertenecen preferiblemente amidas, tales co-
mo triamida de ácido hexametilfosfórico, dimetilformamida o di-
metilacetamida; además, sulfóxidos tales como sulfóxido de dime-
tilo; además, cetonas, tales como metiletilcetona, y nitrilos,
15 tales como acetonitrilo.

En el procedimiento, las temperaturas de reacción
pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se
trabaja entre 40 y 200°C, preferiblemente entre unos 80 y 160°C.

Las sustancias de partida de las fórmulas (II) y (III)
20 requeridas para el procedimiento, se hacen reaccionar preferi-
blemente en cantidades estequiométricas, pero puede trabajarse
con un exceso o un déficit de hasta un 20 %, sin reducción sus-
tancial del rendimiento. La elaboración de la mezcla de reac-
ción es efectuada en la forma usual de laboratorio.

25 Las sustancias activas según el invento tienen exce-
lentes propiedades herbicidas y, por ésto, pueden ser empleadas
para combatir malezas.

Malezas, en el sentido más amplio, son plantas que
crecen en lugares donde no son deseados. Como malezas sean men-
30 cionadas: dicotiledóneas, tales como mostaza (Sinapis), berro

(Lepidium), amor de hortelano (Galium), pamplina (Stellaria), camomila (Matricaria), escabiosa (Galinsoga), pata de ganso (Chenopodium), ortiga (Urtica), zuzón (Senecio) y monocotiledóneas, tales como fleo (Phleum), púa (Poa), cañuela (Festuca), mijo dactiliforme (Eleusine), carricera (Setaria, cizaña (Lolium) y mijo de gallina (Echinochloa).

Las sustancias activas según el invento ejercen una influencia muy fuerte sobre el crecimiento de las plantas, pero en distinta forma, de modo que pueden ser empleadas como herbicidas selectivos. Muestran ventajas particulares como herbicidas selectivos en cultivos de algodón, maíz, arroz, zanahorias y cereales. En mayores concentraciones pueden ser aplicadas también como agentes para la destrucción total de malezas (aproximadamente 10 a 20 kg/Ha).

Las sustancias activas según la presente invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma en sí conocida por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, vale decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como disolventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnafalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexa-

no, parafinas por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo, freon; como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/o espumantes entran en consideración. emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, ésteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpéliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso de sustancia activa.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o como formas de aplicaciones preparadas de las últimas tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en estado listo para

el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo, por riego, rociada o pulverización, vaporización, esparcimiento, espolvoreo.

5 La aplicación es posible según el procedimiento tanto de post-brotadura, como de pre-brotadura; de preferencia, es efectuada después de la brotadura de las plantas.

10 La cantidad aplicada de sustancia activa puede variar dentro de límites amplios. Depende esencialmente de la clase del efecto deseado. Por lo general, las cantidades de aplicación son de entre 0,1 y 25 kg/Ha, preferiblemente entre 0,5 y 10 Kg/Ha.

Los compuestos según la invención tienen también un efecto insecticida, acaricida y fungicida digno de mencionar.

15 La eficacia herbicida muy buena de las sustancias, se demostrará ahora en los siguientes ejemplos:

Ejemplo A

Ensayo de pre-brotadura

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

20 Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla una parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

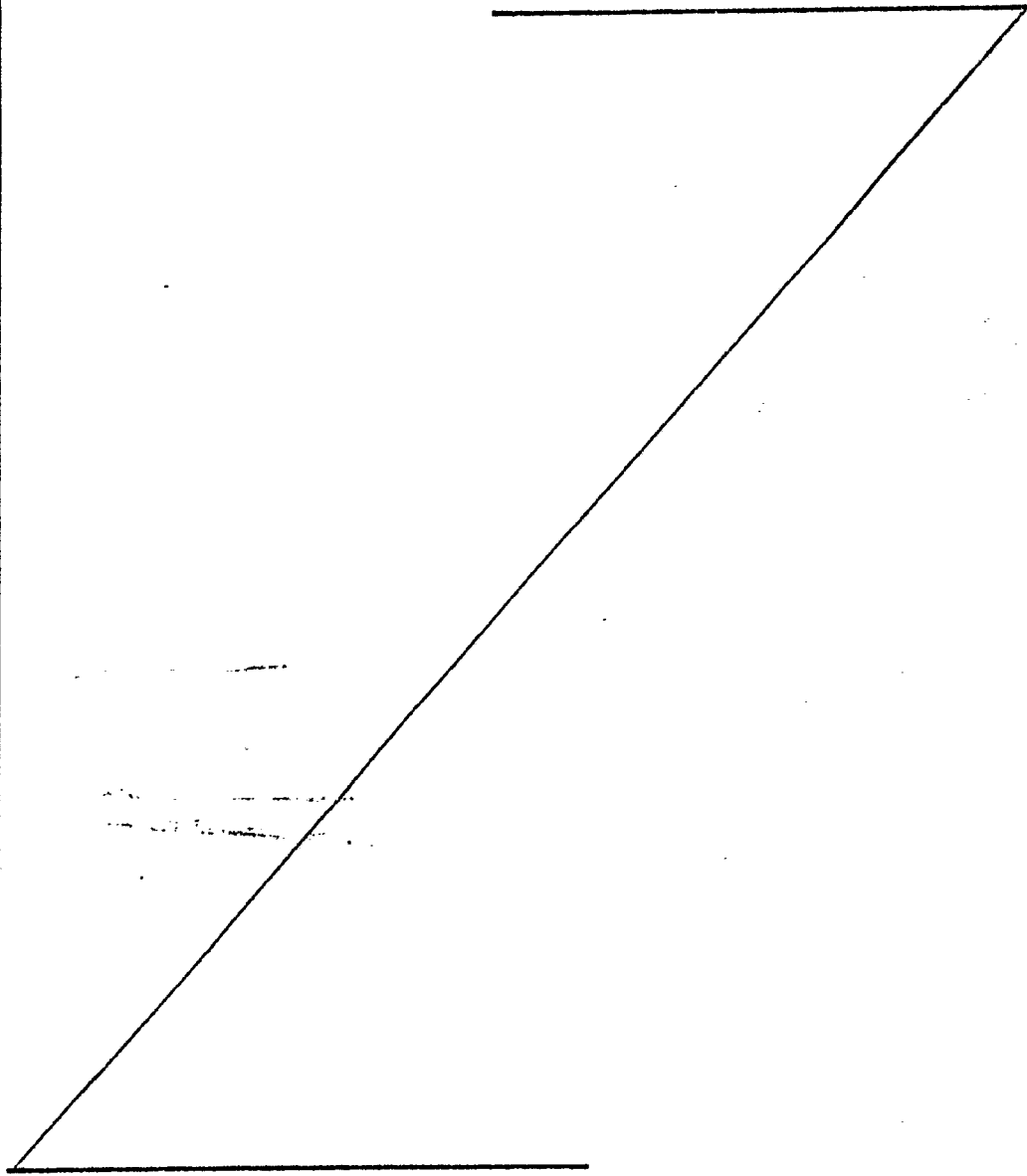
25 Semillas de las plantas de ensayo son sembradas en una tierra normal y, al cabo de 24 horas, son regadas con la preparación de sustancia activa, manteniéndose convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de superficie. La concentración de la sustancia activa en la preparación no es de importancia, decisiva es tan solo la cantidad de aplicación de la

30

sustancia activa por unidad de superficie. Al cabo de tres semanas, se determina el grado de daño sufrido por las plantas en % de daño en comparación con el desarrollo, por las plantas testigos no tratadas, significando:

- 5 0 % = plantas testigos no tratadas,
100 % = destrucción total.

Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados, constan en la siguiente tabla:



T A B L A A

Ensayo de pre-brotadura

Substancia activa No.	cantidad de subst. activa aplicada Kg/ha	Echino chloa	Chenopodium	Lolium	Stalleria	Galin-soga	Matri-caria	Polygono num	algodon	trigo	maiz
(1)	5 2,5 1,25	100 100 100	80 80 60	100 100 80	80 80 60	100 100 80	100 100 100	80 80 60	0 0 0	0 0 0	0 0 0
(2)	5 2,5 1,25	100 90 90	90 70 60	100 90 80	100 100 100	100 90 80	100 100 100	80 80 60	20 0 0	60 40 20	20 0 0
(4)	5 2,5 1,25	100 100 100	100 100 80	100 100 80	100 80 60	100 100 80	100 100 80	100 100 100	0 0 0	20 0 0	0 0 0
(5)	5 2,5 1,25	100 100 100	100 100 80	100 90 80	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 90 90	20 0 0	60 60 20	20 0 0
VM-1 Nitrofen (conocido)	5 2,5 1,25	100 100 100	60 40 20	100 90 80	20 0 0	90 80 60	80 80 60	90 60 40	40 20 0	60 40 20	60 40 40
VM-2 (conocido)	5 2,5	60 60	20 0	20 0	20 20	40 20	40 0	20 0	20 0	0 0	20 0
VM-3 (conocido)	5 2,5	40 20	20 20	20 20	60 40	40 40	40 20	0 0	0 0	20 0	0 0

⊕ Substancia activa No. -compérese: Lista de substancias activas Ho-
jas 12 y 13.

T A B L A

Ensayo de pre-brotad

Substancia activa No. [⊕]	cantidad de subst. activa aplicada Kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Lolium	Stellaria	Galinsoga	Matricaria
(1)	5	100	80	100	80	100	100
	2,5	100	80	100	80	100	100
	1,25	100	60	80	60	80	100
(2)	5	100	90	100	100	100	100
	2,5	90	70	90	100	90	100
	1,25	90	60	80	100	80	100
(4)	5	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	100	100	80	100	100
	1,25	100	80	80	60	80	80
(5)	5	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	100	90	100	100	100
	1,25	100	80	80	100	100	100
VM-1 Nitrofen (conocido)	5	100	60	100	20	90	80
	2,5	100	40	90	0	80	80
	1,25	100	20	80	0	60	60
VM-2 (conocido)	5	60	20	20	20	40	40
	2,5	60	0	0	20	20	0
VM-3 (conocido)	5	40	20	20	60	40	40
	2,5	20	20	20	40	40	20

⊕ Substancia activa No. -compárese: Lista de substancias activas Hojas 12 y 13.

L A A

-brotadura

Matri- caria	Polygo- num	algodón	trigo	maíz
100	80	0	0	0
100	80	0	0	0
100	60	0	0	0
100	80	20	60	20
100	80	0	40	0
100	60	0	20	0
100	100	0	20	0
100	100	0	0	0
80	100	0	0	0
100	100	20	60	20
100	90	0	60	0
100	90	0	20	0
80	90	40	60	60
80	60	20	40	40
60	40	0	20	40
40	20	20	0	20
0	0	0	0	0
40	0	0	20	0
20	0	0	0	0

Ejemplo B

Ensayo de post-brotadura

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

5 Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10 La preparación de sustancia activa es rociada sobre las plantas de ensayo que tienen una altura de 5 a 15 cm, de tal modo que llegan a aplicarse por unidad de superficie las cantidades de sustancia activa indicadas en la tabla.

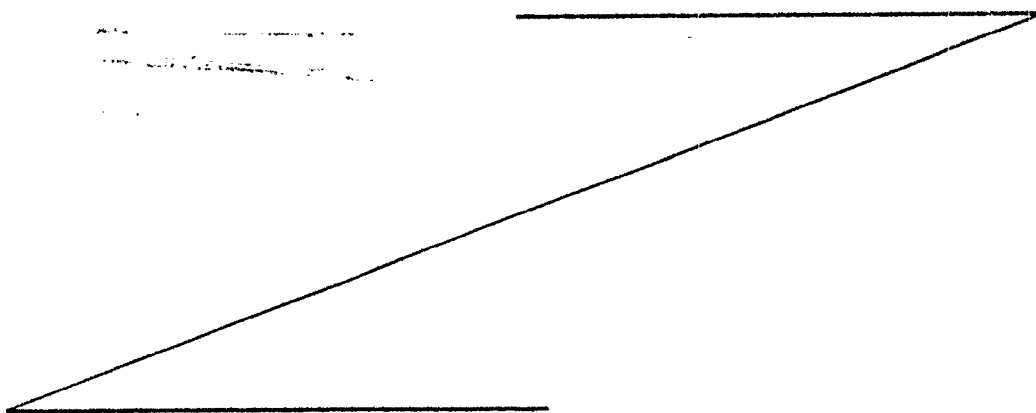
15 Según la concentración del líquido de rociada, la cantidad de aplicación de agua es de entre 1000 y 2000 litros/Ha. Al cabo de tres semanas se determina el grado de daño sufrido por las plantas en % de daño en comparación con el desarrollo, por las plantas testigos no tratadas, significando:

0 % = plantas testigos no tratadas

20 100 % = destrucción total.

Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados, constan en la siguiente tabla:

25



T A B L A B

Ensayo de post-brotadura

Substancia activa No. ⊕	gasto de substancia activa Kg/ha	Echino chloa	Cheno-podium	Sina pls	Galinsoga	Urtica	algodón	trigo	zanahorias
(2)	1 0,5	90 70	80 60	90 80	100 90	100 100	80 60	20 0	0 0
(3)	1 0,5	100 90	90 80	90 80	90 80	100 100	0 0	20 0	0 0
(5)	1 0,5	100 80	90 80	90 80	90 70	100 100	20 0	20 0	0 0
Nitrofen (conocido)	1 0,5	80 60	60 60	20 0	20 20	100 100	100 80	20 20	0 0
VM-2 (conocido)	1 0,5	20 20	20 0	40 20	40 20	80 80	40 40	20 0	0 0
VM-3 (conocido)	1 0,5	0 0	20 0	20 0	40 0	40 20	20 0	20 0	0 0

Substancia activa No. -compárese: Lista de substancias activas Hojas 12 y 13.

T A B L A

Ensayo de post--brotad

Substancia activa No. ⊕	gasto de substancia activa Kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galin-soga	Urti
(2)	1	90	80	90	100	100
	0,5	70	60	80	90	100
(3)	1	100	90	90	90	100
	0,5	90	80	80	80	100
(5)	1	100	90	90	90	100
	0,5	80	80	80	70	100
Nitrofen (conocido)	1	80	60	20	20	100
	0,5	60	60	0	20	100
VM-2 (conocido)	1	20	20	40	40	80
	0,5	20	0	20	20	80
VM-3 (conocido)	1	0	20	20	40	40
	0,5	0	0	0	0	20

Substancia activa No. -compárese: Lista de substancias activas Hojas 12 y 13.

LA B

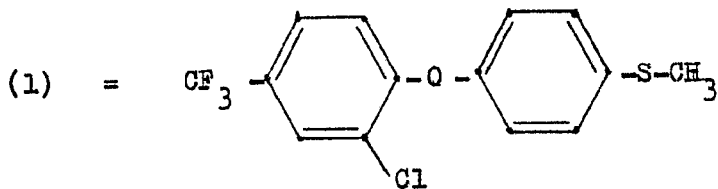
rotadura

Urtica algodón trigo zanahorias

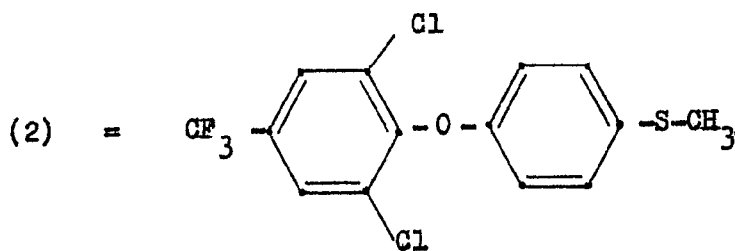
100	80	20	0
100	60	0	0
100	0	20	0
100	0	0	0
100	20	20	0
100	0	0	0
100	100	20	0
100	80	20	0
80	40	20	0
80	40	0	0
40	20	20	0
20	0	0	0

Lista de Substancias Activas

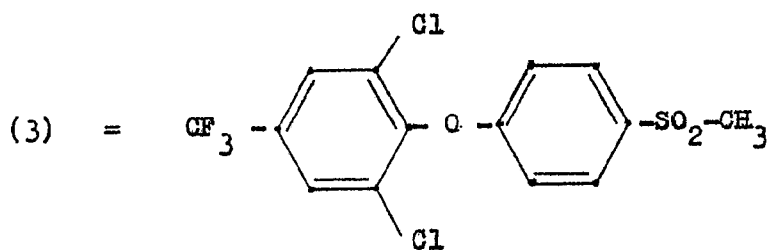
5



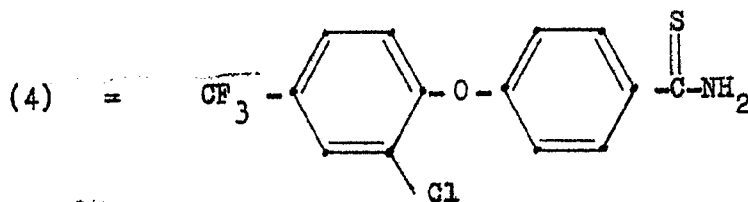
10



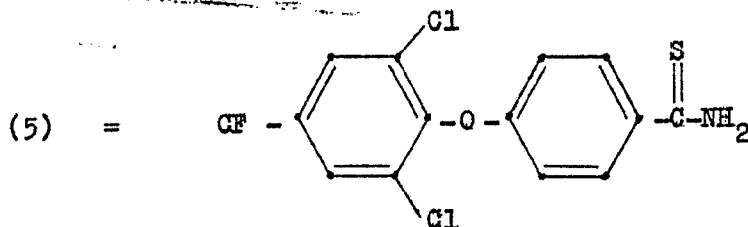
15



20



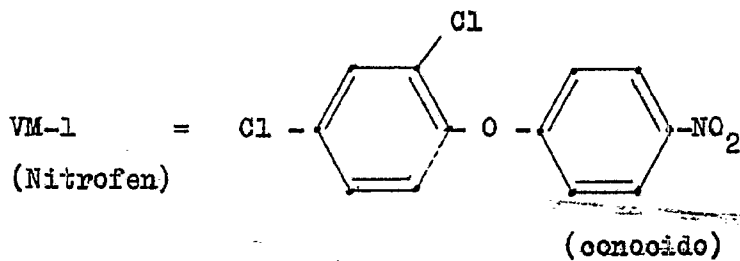
25



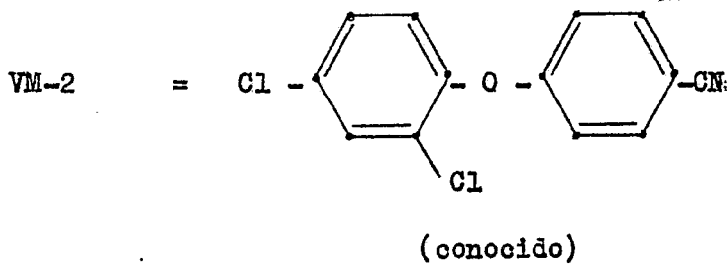
30

Lista de Substancias Activas (continuación)

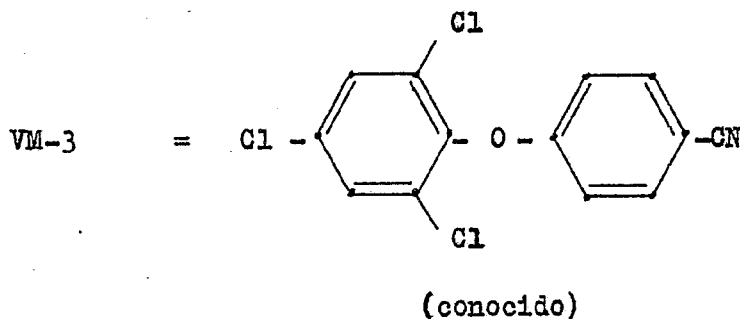
5



10



15

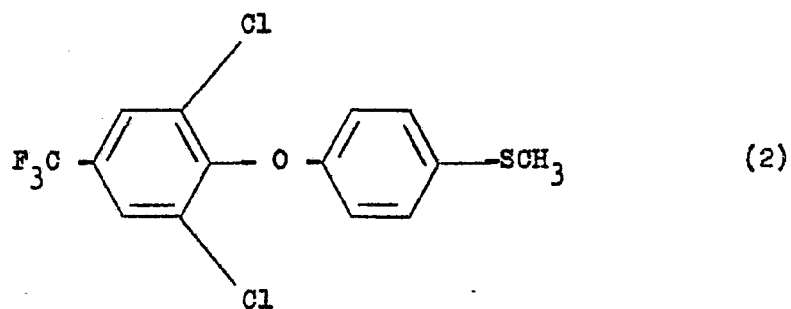


20

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1:

25



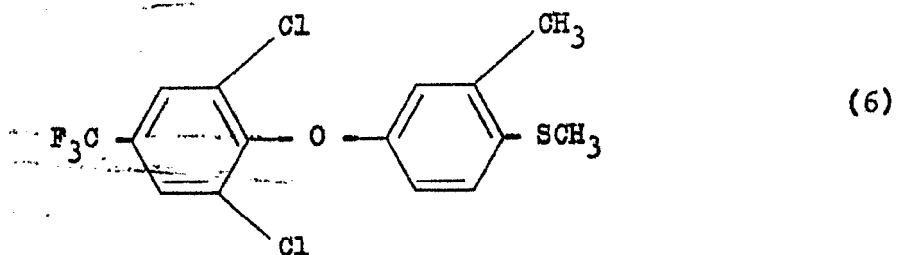
30

Se disuelven 81 g (0,5 moles) de sodio 4-metiltiofenóli
co en 300 ml de sulfóxido de dimetilo. A la solución se agregan
125 g (0,5 moles) de trifluoruro de 3,4,5-triclorobenceno y se
calienta la mezcla 4 horas a 140°C. Después del enfriamiento,
5 se elimina el disolvente casi totalmente por destilación en va-
cío y se vierte el residuo sobre agua helada. Se agregan dos
veces, cada vez 200 ml de cloruro de metileno, se separa la fase
orgánica, se la lava varias veces con agua, una vez con 100 ml
de lejía de sosa cáustica al 10 % y subsiguientemente con agua
10 hasta la reacción neutra. Después de la deshidratación con sul-
fato de sodio, la fase orgánica es librada del disolvente en va-
cío; el residuo aceitoso resultante que, sin embargo, pronto se
cristaliza, es redisuelto en metanol. Se obtienen 115 g de éter
2,6-dicloro-4-trifluormetil-4'-metiltiodifenílico del P.f. = 48
15 °C, que son 66 % de la teoría.

Analógamente fué preparado:

Ejemplo 2:

Eter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-3'-metil-4'-metiltio-
-difenílico del índice de refracción $n_D^{23} = 1,5735$ y del P.f. $_{3mm}$
20 = 168 - 170°C

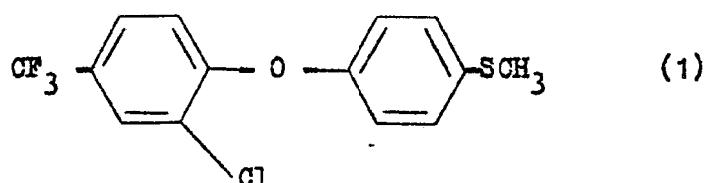


Preparación del producto previo:

El trifluoruro de 3,4,5-triclorobenceno puede ser ob-
tenido en forma de principio conocida (compárese: J. Am. Chem.
30 Soc. 57, 2068 (1.935) y Patente norteamericana No. 2.654.789) por

reacción de trifluoruro de 4-cloro-benceno con cloro en presencia de cloruro de hierro trivalente al 10 % en moles, introduciéndose el cloro dentro del margen de temperatura de 60 a 160°C bajo agitación y con reflujo, hasta que el índice de refracción de la mezcla de reacción haya subido a $n_D^{20} = 1,5025$. La elaboración procede de la siguiente manera: El catalizador es separado por filtración y la mezcla de reacción es destilada por vía de un puente. El destilado es rectificado sobre una columna de camisa de plata de 1 m de longitud. Además de trifluoruro de 3,4-diclorobenceno del índice de refracción de $n_D^{20} = 1,4758$ y del P.e. = 172 - 175°C, se obtiene una mezcla de isómeros de trifluoruro de 3,4,5-, respectivamente 2,4,5-triclorobenceno del índice de refracción de $n_D^{20} = 1,5015$. La última puede ser disgregada mediante una nueva destilación en vacío en una columna de relleno metalizada en vacío con plata (1,25 m de altura, con cuerpos de relleno en espiral de vidrio según Wilson de 3 mm de diámetro), actuando como cabeza de columna un divisor magnético de vapor con conmutación a intervalos de tiempo. A la cabeza de columna se aplica un vacío de 50 mm Hg; la temperatura de baño asciende a 142 - 150°C, la relación de recirculación es de 60 : 1. A una temperatura de baño se saca el trifluoruro de 3, 4,5-triclorobenceno. Para la caracterización sirve el espectro de resonancia magnética nuclear: el compuesto tiene una serie simple de espectro de líneas (Singulett) a 7,65 ppm (a 60 MHz, medición hecha en tetracloruro de carbono como disolvente).

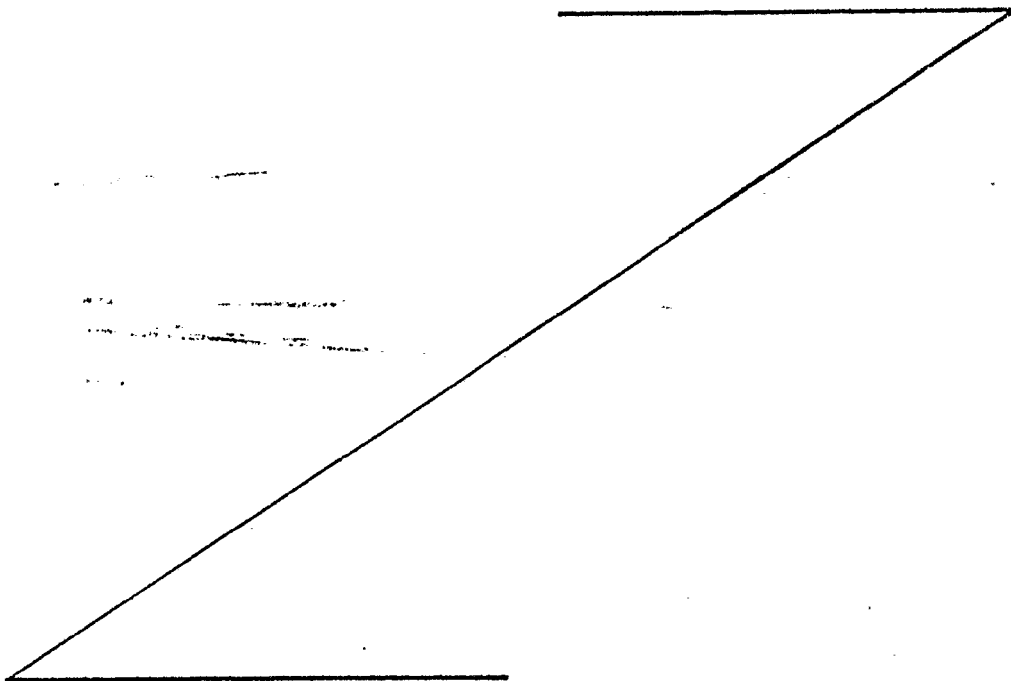
Ejemplo 3:



Se disuelven 64,5 g (0,3 moles) de trifluoruro de 3,4-
-diclorobenceno y 48,6 g (0,3 moles) de sodio p-metilmercaptofe
ndico en 250 ml de sulfóxido de dimetilo y se calienta la solu
ción durante 4 horas a 135°C. Subsiguientemente se recogen en
5 vacío a succión el disolvente y se vierte el residuo sobre agua.
Se lo extrae con 300 ml de cloruro de metileno. Se lava la fa-
se orgánica con 100 ml de lejía de sosa cáustica al 10 % y sub-
siguientemente con agua. Después de la eliminación del disol-
vente por aspiración, se destila.

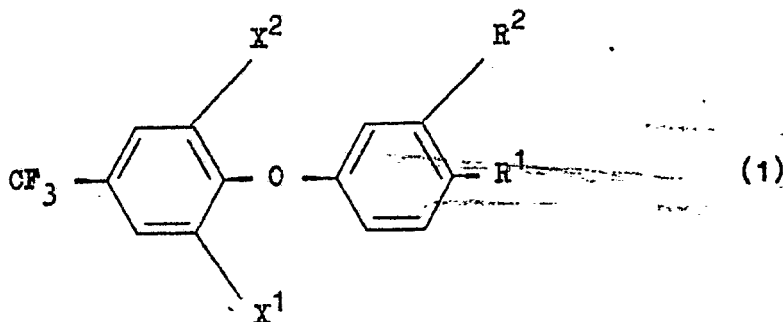
10 Se obtienen 33 g (31 % de la teoría) de éter 2-cloro-
4-trifluormetil-4'-metiltio-difenílico en forma de un aceite
amarillo del índice de refracción $n_D^{22} = 1,5662$.

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
principio fundamental.



REIVINDICACIONES

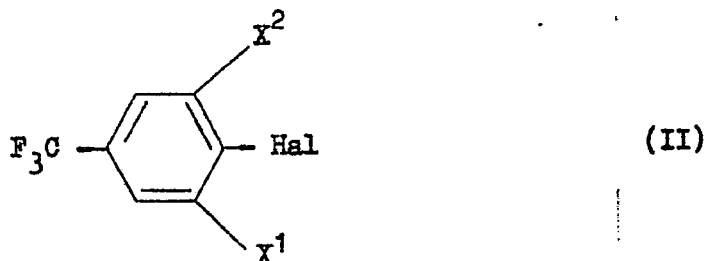
1.- Procedimiento para la obtención de éteres 4-trifluormetil-difenílicos halogenados, de fórmula



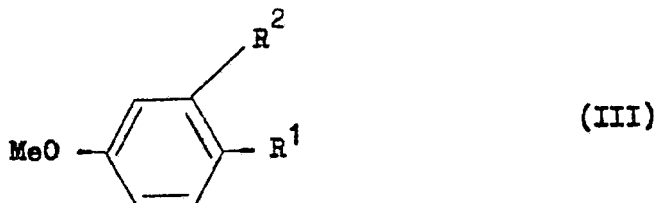
10

en la que R¹ es alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, cada uno con hasta 4 átomos de carbono, y aminotiocarbonilo, R² es hidrógeno y metilo, X¹ es halógeno y X² es hidrógeno y halógeno; caracterizado porque 4-halógeno-benzotrifluoruros de fórmula:

15



se hacen reaccionar con fenolatos de fórmula



30

donde X¹, X², R¹ y R² se definen como anteriormente, Hal es halógeno y Me es un metal alcalino, en caso dado en presencia de

un disolvente aprótico, a temperaturas entre 40°C y 200°C.

2*.- Procedimiento para la obtención de éteres 4-tri-fluormetil-difenílicos halogenados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 18 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15 JUN. 1976

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. ROSENBERG
Abogado

