

15/1/78

Int. Cl.: C07C/AOIN

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un<sup>a</sup>

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: 2030 Abbot Road, MIDLAND, Michigan,

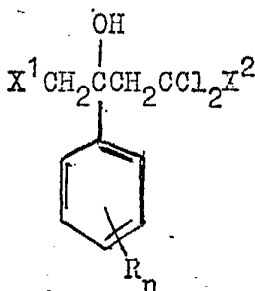
Estados Unidos.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN COMPUES  
TO DERIVADO DEL BENZENOMETANOL.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 466.569 del 3-5-74

l.a.

1 La presente invención se refiere a nuevos compuestos  
derivados del bencenometanol con la fórmula siguiente:



10 en la que  $X^1$  representa bromo, cloro o yodo;  $X^2$  representa  
hidrógeno, cloro o metilo; n representa un número entero  
de 0 a 3, inclusive; R es un sustituyente en el anillo en  
las posiciones 3-, 4- o 5- y cada R representa independien-  
15 temente trifluormetilo, alquilo de 1 a aproximadamente 3  
átomos de carbono, alcoxi de 1 a aproximadamente 3 átomos  
de carbono, bromo, cloro, fluor o nitro.

Los compuestos son útiles como herbicidas en control  
del desarrollo de ciertas especies de plantas no deseadas.

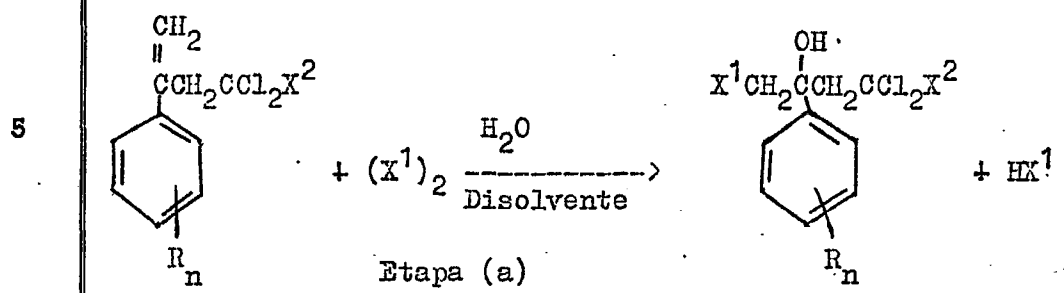
20 El término "alquilo" se emplea para designar los ra-  
dicales metilo, etilo, propilo o isopropilo. De modo simi-  
lar el término "alcoxi" se emplea para indicar los radicales  
metoxi, etoxi, propoxi o isopropoxi.

Los compuestos de la presente invención son sólidos  
cristalinos o aceites solubles en muchos disolventes orgá-  
nicos comunmente empleados como soportes de herbicidas.

25 Los compuestos preferidos de la fórmula anterior son  
aquellos en los que  $X^1$  es bromo o cloro,  $X^2$  es cloro, R es  
Cl, Br, metilo o metoxi y n es 0-2.

30 Los compuestos se pueden obtener por reacción de un  
reactivo derivado del estireno elegido con un agente halo-  
genante. La reacción se lleva a cabo en presencia de agua

1 y un medio soporte y se puede ilustrar esquemáticamente como sigue:



(II)

en las que X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, n y R son como se definió anteriormente

10 En la realización de la reacción, el reactivo del estireno se mezcla con agua y medio soporte disolvente y a la mezcla se añade el agente halogenante en forma de porciones con agitación. Medios soportes adecuados son, por ejemplo, dioxano, isopropanol, t-butanol, éteres del glicol y similares.

15 La reacción progresa en un intervalo amplio de temperaturas, tales como desde aproximadamente 0°C a la temperatura de ebullición del disolvente; sin embargo, en general, son convenientes y dan buenos resultados temperaturas desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C. En general, si bien no es esencial, los reactivos se emplean en

20 proporciones estequiométricas. Preferiblemente, se emplea ordinariamente una cantidad en exceso de agente halogenante. A continuación de haber terminado la adición del agente halogenante, la mezcla de reacción se enfría y se extrae con

25 un disolvente tal como, por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, benceno o similares. La capa orgánica de la mezcla de reacción se separa y se lava con agua y un agente neutralizante, tal como, por ejemplo, bicarbonato sódico al 5%. A continuación la capa orgánica se seca y el disolvente

30 se separa a vacío para obtener el producto deseado en for-

1 ma. de un sólido o un aceite. El producto así obtenido se  
puede purificar ulteriormente por los procedimientos conven-  
cionales, tales como recristalización, destilación o simi-  
lares.

5 Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención.

Ejemplo 1

117,5 g (0,5 moles) de  $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-estireno  
se mezclan con 1,0 litros de agua y 1,0 litros de dioxano.  
Se vaporizan dentro de la mezcla 42,5 gramos (0,6 moles) de  
10 cloro gaseoso durante 20 minutos, con la temperatura aumen-  
tando hasta 30-35°C. A continuación, se añade 1 litro de  
cloruro de metileno y la capa orgánica de la mezcla resul-  
tante se lava sucesivamente con un litro de disolución de  
CO<sub>3</sub>HNa al 5% y 1 litro de agua. A continuación se seca la  
15 capa orgánica sobre sulfato sódico y el disolvente se sepa-  
ra a vacío. Después de reposar, el residuo obtenido se re-  
cristaliza a partir de hexano para obtener  $\alpha$ -(clorometil)-  
 $\alpha$ -(2,2,2-triclorometil)-bencenometanol, un sólido cristali-  
no blanco, p.f. 58-60°C. La estructura se confirma mediante  
20 análisis elemental y por resonancia magnética nuclear.

Otros compuestos que se han obtenido de modo similar  
son los siguientes:

$\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol,  
p.f. 62-68°C;

25  $\alpha$ -(bromometil)-3,5-dimetil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-ben-  
cenometanol, p.f. 55-56,5°C;

$\alpha$ -(bromometil)-3-metil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bence-  
nometanol, p.f. 65-66,5°C;

30  $\alpha$ -(bromometil)-3-cloro- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bence-  
nometanol, un aceite amarillo pálido;

- 1  $\alpha$ -(bromometil)-3-metoxi- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol, p.f. 75,5-78°C;  
 $\alpha$ -(bromometil)-4-cloro- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol, p.f. 69,5-71°C;
- 5  $\alpha$ -(bromometil)-3,4-dimetil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol, p.f. 83,5-85 °C;  
 $\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-3-(trifluormetil)-bencenometanol, un aceite amarillo pálido, p.e. 141-147,5°C a 0,3 mm de Hg.
- 10  $\alpha$ -(bromometil)-4-metil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol, p.f. 85,5-87,5°C;  
3-bromo- $\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol, un aceite amarillo pálido;  
 $\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2-dicloroetil)-bencenometanol, un aceite amarillo pálido,  $n_D^{25} = 1,5734$ , p.e. 110°C a 0,2 mm de Hg.;
- 15  $\alpha$ -(bromometil)-3,5-dietil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol, un aceite amarillo,  $n_D^{25} = 1,5595$ ;  
 $\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2-dicloropropil)-bencenometanol, p.f. 40-41,5°C;
- 20  $\alpha$ -(yodometil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol, p.f. 75-77,5°C.  
 $\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2-dicloroetil)-3,5-dimetilbencenometanol, un aceite amarillo,  $n_D^{25} = 1,5665$ ;
- 25  $\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2-dicloropropil)-3,5-dimetilbencenometanol, un aceite pardo,  $n_D^{25} = 1,5615$ ;  
3-cloro- $\alpha$ -(clorometil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol, p.f. 55,5-58,5°C;
- 30 3-bromo- $\alpha$ -(clorometil)- $\alpha$ -(2,2,2-triclorometil)-bencenometanol, p.f. 56-59°C;

- 1            3-bromo- $\alpha$ -(clorometil)-5-metil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-  
bencenometanol, un aceite amarillo pálido,  $n_D^{25} = 1,5820$ ;  
               $\alpha$ -(bromometil)-3-etil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-benceno-  
metanol, un aceite amarillo,  $n_D^{25} = 1,5695$ ;
- 5            4-bromo- $\alpha$ -(bromometil)-3,5-dimetil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloro-  
etil)-bencenometanol, p.f. 91-95°C;  
               $\alpha$ -(clorometil)-3,5-dietil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-ben-  
cenometanol, un aceite amarillo,  $n_D^{25} = 1,5490$ ;  
               $\alpha$ -(bromometil)-4-cloro-3,5-dimetil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloro-  
10            etil)-bencenometanol, p.f. 91-93°C;  
               $\alpha$ -(bromometil)-3-cloro-4-metil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-  
bencenometanol, p.f. 62-64°C;  
               $\alpha$ -(bromometil)-3,5-bis(1-metiletil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloro-  
roetil)-bencenometanol, un aceite amarillo;  $n_D^{25} = 1,5462$ ;
- 15             $\alpha$ -(clorometil)-3-nitro- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bence-  
nometanol, p.f. 55,5-57°C;  
              4-cloro- $\alpha$ -(clorometil)-3,5-dimetil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloro-  
etil)-bencenometanol, p.f. 67-69°C;  
               $\alpha$ -(clorometil)-3,5-dimetil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-ben-  
20            cenometanol, p.f. 65-67°C;  
              3,4-dicloro- $\alpha$ -(clorometil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-ben-  
cenometanol, p.f. 79-80,5°C;  
               $\alpha$ -(clorometil)-3-metoxi- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bence-  
nometanol, p.f. 77,5-79,5°C;
- 25             $\alpha$ -(bromometil)-3,5-dicloro- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-ben-  
cenometanol, p.f. 60,5-62,5°C;  
               $\alpha$ -(clorometil)-3-etil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-benceno-  
metanol, un aceite amarillo pálido,  $n_D^{25} = 1,5555$ ;
- 30            4-cloro- $\alpha$ -(clorometil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bence-  
nometanol, p.f. 61-62,5°C.

1           Se ha encontrado que los compuestos son adecuados para utilizar en métodos de pre- y poscontrol emergente de malas hierbas u otra vegetación indeseada. Se ha encontrado que ciertos compuestos son activos contra vegetación indeseada en presencia de plantas de cultivo deseadas si bien produciendo poca o ninguna acción herbicida sobre las plantas de cultivo. Para todos estos casos, se pueden emplear los compuestos de la presente invención sin modificación. Sin embargo, la presente invención admite el uso de los compuestos en forma de composición con un material inerte tan bien conocido en la técnica en forma sólida o líquida. Así, por ejemplo, un compuesto se puede dispersar sobre un sólido finamente dividido y emplearlo como un polvo. Asimismo, los compuestos se pueden dispersar en agua como concentrados líquidos o composiciones sólidas que constan de uno o más de los compuestos, normalmente con la ayuda de un agente humectante, y la dispersión acuosa resultante emplearla como un pulverizado. En otros procedimientos, los compuestos se pueden emplear como un constituyente de composiciones líquidas orgánicas, emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite, o dispersiones acuosas, con o sin la adición de agentes humectantes, dispersantes, o emulsionantes.

15  
20  
25           Los soportes adecuados del tipo precedente son bien conocidos por los expertos en la materia. Del mismo modo son bien conocidos los métodos de aplicación de las formulaciones herbicidas sólidas o líquidas.

30           La concentración de los compuestos en las composiciones sólidas o líquidas generalmente es desde aproximadamente 0,003 hasta aproximadamente 95 por cien en peso o más. Mas a menudo se emplean concentraciones desde aproximadamen-

1 te 0,003 hasta aproximadamente 50 por cien en peso. En com-  
posiciones que se emplean como concentrados, los compuestos  
pueden estar presentes en una concentración desde aproxima-  
damente 5 hasta aproximadamente 98 por cien en peso. Las  
5 composiciones también pueden contener otros aditamentos com-  
patibles, por ejemplo, fitotóxicos, reguladores del creci-  
miento de las plantas, pesticidas y similares y se pueden  
formular con cargas de fertilizantes particulares sólidos  
tales como nitrato amónico, urea y similares.

10 La proporción exacta que se aplica no solo depende  
del compuesto específico que se emplea, sino también de la  
especie de planta particular que se modifica y de la etapa  
de desarrollo de la misma así como de la parte de la plan-  
ta con la que se pone en contacto. Así, todos los compues-  
15 tos y composiciones que contienen el mismo pueden no ser  
igualmente eficaces a concentraciones similares o contra la  
misma especie de planta. En pretratamientos de emergencia  
y foliares no selectivos, los compuestos se aplican normal-  
mente a una proporción aproximada desde aproximadamente  
20 1,12-27 Kg/hectarea, pero en algunos casos pueden ser ade-  
cuadas proporciones más bajas o más altas. En operaciones  
de pre- y posemergencia selectivas, normalmente se emplea  
una dosis desde aproximadamente 0,145-2,24 Kg/hectarea,  
pero en algunos casos pueden ser necesarias dosis más altas.  
25 Un experto en la materia puede determinar fácilmente la  
proporción óptima que se ha de aplicar en cada caso parti-  
cular.

30 Con objeto de que se ilustren las propiedades herbi-  
cidas de los compuestos se describe a continuación un grupo  
de experimentos en invernadero controlados. Las especies de

1 plantas empleadas en estos ensayos son pata de gallo (Echi-  
nochloa oruzgalli), hierba rastrera (Digitaria spp), caño-  
ta (Sorghum halepense), avena loca (Avena fatua), y almo-  
rejo (Setaria glauca).

5 Ejemplo 2

Se plantaron varias especies de plantas en lechos de  
suelos agrícolas buenos en un invernadero. Después que las  
plantas han brotado y crecido a una altura de aproxima-  
mente 5-15 cm, ciertas plantas se rociaron con un volumen  
10 dado de una disolución que contiene 4.000 partes por millón  
del compuesto estudiado, preparada por mezcla del compues-  
to elegido y emulsor o dispersante con agua. Se aplican vo-  
lúmenes suficientes de las disoluciones para suministrar  
aproximadamente 11,2 Kg/hectarea del compuesto ensayado.

15 Otras plantas se dejan sin tratar para que sirvan como con-  
troles.

En operaciones representativas empleando los procedi-  
mientos anteriores, se encuentra que cada uno de  $\alpha$ -(cloro-  
metil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol (A),  $\alpha$ -(cloro-  
metil)-3,5-dicloro- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol  
20 (B),  $\alpha$ -(bromometil)-3-metil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-benceno-  
metanol (C),  $\alpha$ -(bromometil)-3-cloro- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-  
bencenometanol (D),  $\alpha$ -(bromometil)-3-metoxi- $\alpha$ -(2,2,2-triclo-  
roetil)-bencenometanol (E), 3-bromo- $\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2,2-  
25 tricloroetil)-bencenometanol (F), 3-bromo- $\alpha$ -(clorometil)- $\alpha$ -  
(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol (G),  $\alpha$ -(bromometil)-4-  
cloro-3,5-dimetil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol (H),  
 $\alpha$ -(clorometil)-3-nitro- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometano-  
30 nol (I), 3,4-dicloro- $\alpha$ -(clorometil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-  
bencenometanol (J), y  $\alpha$ -(clorometil)-3-etil- $\alpha$ -(2,2,2-tri-

1 cloroetil)-bencenometanol (K) producen sustancial a comple-  
to control (por ejemplo, desde aproximadamente 70 a aproxi-  
madamente 100%) del desarrollo de la hierba rastrera y de  
5 la pata de gallo con una proporción de aplicación de apro-  
ximadamente 11,2 Kg/hectarea. En otras de tales operaciones  
representativas se encuentra que cada uno de los  $\alpha$ -(bromo-  
metil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol (L),  $\alpha$ -(bromo-  
metil)-3,5-dimetil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol  
(M),  $\alpha$ -(bromometil)-4-cloro- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-benceno-  
10 metanol (N),  $\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2-dicloropropil)-benceno-  
metanol (O),  $\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2-dicloroetil)-3,5-dimetil-  
bencenometanol (P),  $\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2-dicloropropil)-  
3,5-dimetilbencenometanol (Q), 3-cloro- $\alpha$ -(clorometil)- $\alpha$ -(2,  
2,2-tricloroetil)-bencenometanol (R), 3-bromo- $\alpha$ -(clorometil)-  
15 5-metil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol (S),  $\alpha$ -(bro-  
mometil)-3-etil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol (T),  
4-bromo- $\alpha$ -(bromometil)-3,5-dimetil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-  
bencenometanol (U), 4-cloro- $\alpha$ -(clorometil)-3,5-dimetil- $\alpha$ -  
(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol (V). producen sustancial  
20 a completo control (por ejemplo, 70-100% de control) del de-  
sarrollo de la pata de gallo, hierba rastrera y/o cañota  
con una proporción de aplicación de aproximadamente 11,2  
Kg/hectarea.

Ejemplo 3

25 En operaciones de preemergencia representativas, se-  
millas de varias especies de malas hierbas se plantan en  
semilleros y, antes de taparlas, se pulverizan con compo-  
siciones que contienen un compuesto objeto de ensayo acti-  
vo. A continuación las semillas tratadas se cubren con una  
30 capa de tierra y los lechos objeto de ensayo se mantienen

1      bajo condiciones conducentes al desarrollo durante un perio-  
do de aproximadamente 14 días. En operaciones de preemergen-  
cia generales representativas, cada uno de los compuestos  
L, M y R (según se indicó anteriormente) producen un con-  
5      trol completo del crecimiento de la hierba rastrera, cañota,  
pata de gallo y avena loca con 0,27 Kg/hectarea sin in-  
hibición del desarrollo de las semillas del algodón. En o-  
tras operaciones de este tipo, se encuentra que cada uno  
de los ingredientes objeto de ensayo  $\alpha$ -(bromometil)-3,5-di-  
10     etil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol,  $\alpha$ -(bromometil)-  
3,4-dimetil- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol y  $\alpha$ -(yo-  
dometil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenometanol así como los  
compuestos C, E, N, R, S y T producen sustancial a comple-  
to control del desarrollo de una o mas especies de semillas  
15     de la hierba rastrera, pata de gallo y cañota con proporcio-  
nes de aplicación de aproximadamente 0,56 Kg/hectarea sin  
alterar sustancialmente la germinación y desarrollo de las  
semillas del algodón y soja.

En otras operaciones representativas del mismo tipo,  
20     se encuentra que cada uno de  $\alpha$ -(bromometil)- $\alpha$ -(2,2,2-triclo-  
roetil)-3-(trifluormetil)-bencenometanol y  $\alpha$ -(bromometil)-  
 $\alpha$ -(2,2-dicloroetil)-bencenometanol y el compuesto F produ-  
cen un control sustancialmente completo del desarrollo de  
semillas de la hierba rastrera y halopecuro gigante con una  
25     proporción de aplicación de 1,12 Kg/hectarea, mientras que  
el 4-cloro- $\alpha$ -(clorometil)- $\alpha$ -(2,2,2-tricloroetil)-bencenome-  
tanol produce un control sustancialmente completo de la  
hierba rastrera, pata de gallo y avena loca con la misma  
proporción de aplicación. Todos los compuestos citados son  
30     selectivos para el desarrollo de una o mas de las semillas

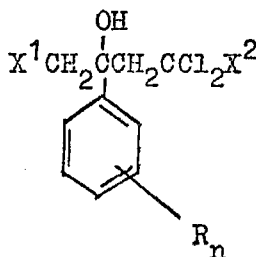
1 deseadas de algodón, remolacha azucarera o soja.

Los reactivos empleados en la obtención de los com-  
puestos de la presente invención son conocidos y o bien son  
fáciles de conseguir o se pueden obtener por los entendidos  
5 en la materia según métodos conocidos o métodos análogos a  
estos.

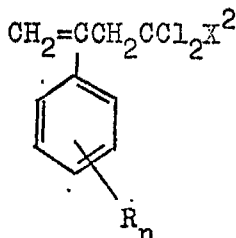
En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para obtener un compuesto deriva-  
do del bencenometanol que se adapta a la fórmula



en la que X es Br, Cl, o I; X<sup>2</sup> es H, Cl, o CH<sub>3</sub>; n es un nú-  
mero entero de 0 a 3; R es un anillo sustituido en la posi-  
ción 3-, 4- o 5- y cada R es independientemente Br, Cl, F,  
20 NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1-3</sub> o alcoxi C<sub>1-3</sub>, caracterizado porque  
un compuesto del estireno que se adapta a la fórmula



reacciona con bromo, cloro, o yodo en presencia de agua y  
un disolvente.

30 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación  
1 caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una

1 temperatura dentro del intervalo desde 0°C hasta la temperatura de ebullición del disolvente.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación  
1 caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una  
5 temperatura dentro del intervalo desde 20 a 40°C.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la patente de invención que se solicita por:  
UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN COMPUESTO DERIVADO DEL  
BENCENOMETANOL.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de trece páginas  
mecanografiadas.

Madrid, 28 de Abril de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.D.

15

20

25

30