

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

3

PATENTE DE INVENCION

19 ES	11 NÚMERO	448919	10 AT
	21		
	22 FECHA DE PRESENTACION	16 JUN. 1976	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 23 33 848.9	3 de Julio de 1973	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/A01N	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ETHERES 4-TRIFLUORMETIL-4'-CIANO-DIFENILICOS HALOGENADOS.

71 SOLICITANTE (S)	COLOCIDA
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana	23 MAR. 1977

72 INVENTOR (ES)

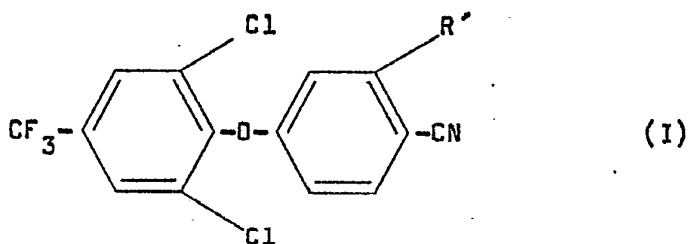
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

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

Ya se dió a conocer que pueden emplearse el éter 2,4-dicloro-4'-ciano-difenílico y el éter 2,4,6-tricloro-4'-ciano-difenílico (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.912.000) y además el éter 2,4-dicloro-4'-nitro-difenílico (compárese: Patente norteamericana No. 3.080.225) para combatir malezas; el compuesto últimamente mencionado es un preparado corriente en el comercio conocido bajo el nombre común Nitrofen. Sin embargo, las citadas sustancias activas, particularmente en bajas cantidades y concentraciones de aplicación, 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 Eleocharis, tales como Eleocharis palustris.

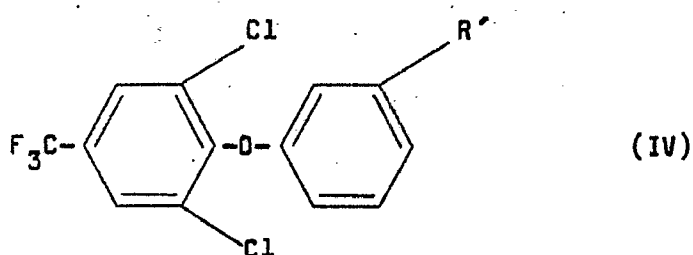
Ahora se ha encontrado que los nuevos éteres 4-trifluormetil-4'-ciano-difenílicos halogenados de la fórmula:



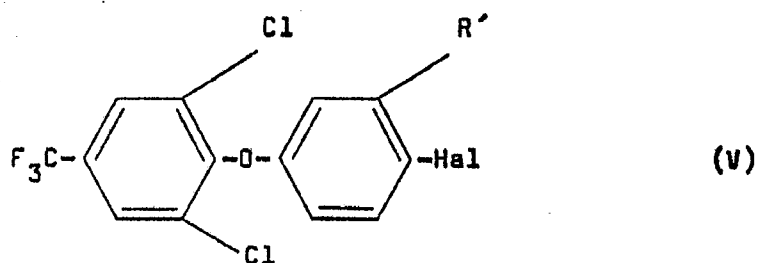
en la cual R' representa hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxi, cada uno con hasta 4 átomos de carbono, muestran fuertes propiedades herbicidas.

Además, se ha encontrado que se obtienen los éteres 4-trifluormetil-4'-ciano-difenílicos halogenados de la fórmula

la (I), si éteres difenílicos de la fórmula:



5 en la cual R' tiene el significado arriba definido, se hacen reaccionar con halógeno, eventualmente en presencia de diluyentes y los éteres 4'-halógeno-difenílicos así obtenidos de la fórmula:

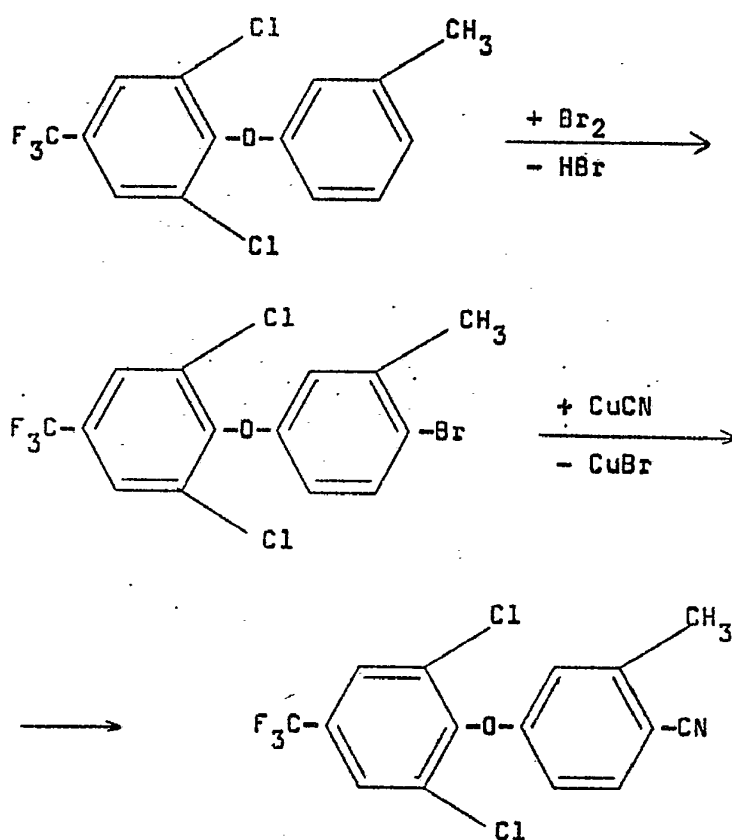


10 en la cual R' tiene el significado arriba indicado y Hal representa halógeno, preferiblemente bromo, se hacen reaccionar con cianuro de cobre monovalente, eventualmente en presencia de diluyentes.

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

cimiento de la técnica.

Si según el procedimiento de dos etapas de la invención, como sustancias de partida, se emplean éter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-3'-metil-difenílico y bromo, así como cianuro de cobre monovalente, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



10

Las sustancias de partida de las fórmulas (IV) y (V), en cuanto aún no son conocidas, pueden ser preparadas según procedimientos conocidos (respecto a detalles, compárense ejemplos de preparación).

Las sustancias activas según el invento tienen ex-

calentes propiedades herbicidas y, por ésto, pueden ser aplicadas para combatir malezas.

Malezas, en el sentido mas ámplio, son plantas que crecen en lugares donde no son deseadas. Como malezas sean mencionadas: 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), poa (Poa), cañuela (Festuca), eleusina (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 plantas, pero de diferente manera, de modo que pueden ser empleadas como herbicidas selectivos. Las mismas muestran ventajas particulares en cultivos de algodón, maíz, arroz, zanahorias y cereales.

Las sustancias activas según la 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 alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clo

5 rados, tales como clorobencenos, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, 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
10 propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo, freón; como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico
15 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 alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes:
20 por ejemplo lignina, leñas de desecho de sulfito y metilcelulosa.

25 Las sustancias activas pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

Las formulaciones contienen generalmente entre 0,1 y 95 % en peso, particularmente entre 0,5 y 90 % en peso de sustancia activa.

30 Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o como formas de aplicación

5 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 y espolvoreo.

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 de sustancia activa aplicada 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, preferiblemente entre 0,5 y 10 kg/ha.

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

La eficacia herbicida muy buena de las sustancias sea ahora explicada en base a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO A

Ensayo de pre-brotadura.

20 Disolvente: 5 partes en peso de acetona,

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

25 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.

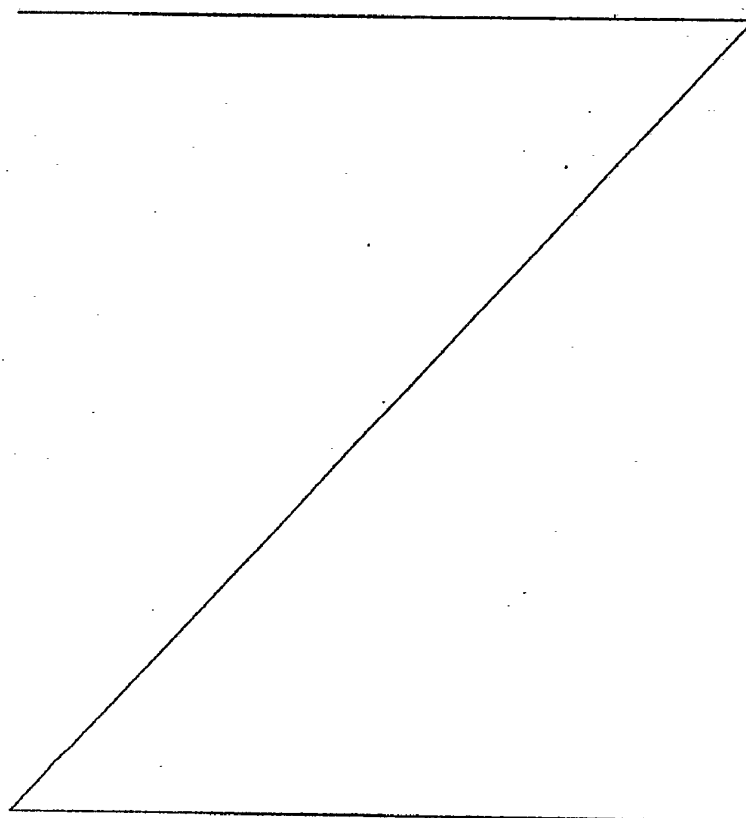
Semillas de las plantas de ensayo son sembradas en una tierra normal, y al cabo de 24 horas, son regadas con la preparación de sustancia activa, manteniéndose convenientemente

5 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 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:

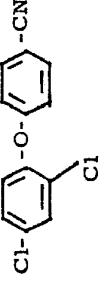
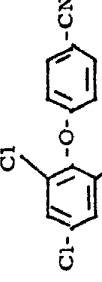
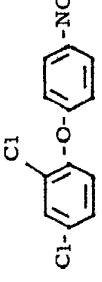
0 % = plantas testigos no tratadas,

100 % = destrucción total.

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

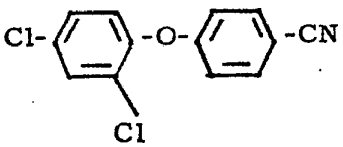
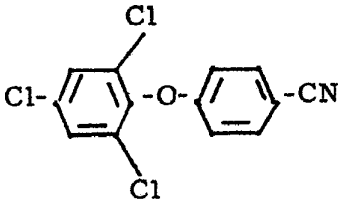
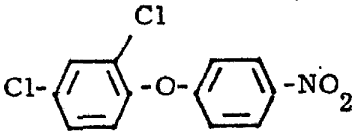


T A B L A A
Ensayo de pre-brotadura

Substancia activa	cantidad de subs. activa aplicada kg/ha	Bichino-chloa	Cheno-podium	Lolium	Stella-ria	Galinsoga	Matricaria	Polygonum	algodon	trigo	maiz
 (conocida)	5	60	20	20	20	40	40	20	20	0	20
	2,5	60	0	0	20	20	0	0	0	0	0
 (conocida)	5	40	20	20	60	40	40	0	0	20	0
	2,5	20	20	20	40	40	20	0	0	0	0
 (conocida)	5	100	60	100	20	90	80	90	40	60	60
	2,5	100	40	90	0	80	80	60	20	40	40
	1,25	100	20	80	0	60	60	40	0	20	40

T A B L A A

Ensayo de pre-brotadura

Substancia activa	cantidad de subs. activa aplicada kg/ha	Echino- chloa	Cheno- podium	Lolium
 <p>(conocida)</p>	5 2,5	60 60	20 0	20 0
 <p>(conocida)</p>	5 2,5	40 20	20 20	20 20
 <p>(conocida)</p>	5 2,5 1,25	100 100 100	60 40 20	100 90 80

Lolium	Stella- ria	Galinsoga	Matri- caria	Polygonum	algodón	trigo	maiz
20 0	20 20	40 20	40 0	20 0	20 0	0 0	20 0
20 20	60 40	40 40	40 20	0 0	0 0	20 0	0 0
100 90 80	20 0 0	90 80 60	80 80 60	90 60 40	40 20 0	60 40 20	60 40 40

Tabla A (continuación)
Ensayo de pre-brotadura

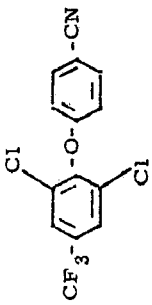
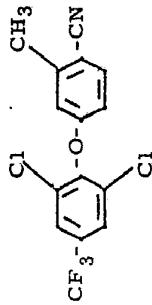
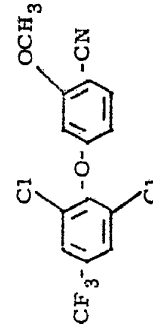
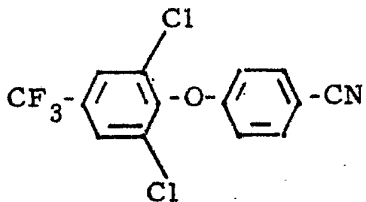
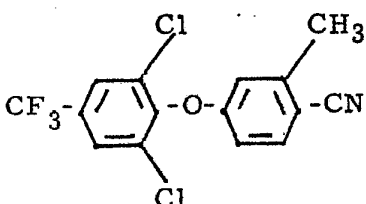
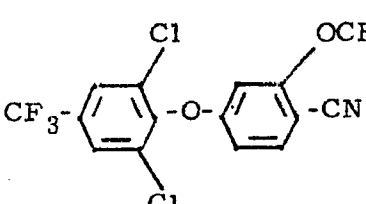
Substancia activa	cantidad de subs. activa aplicada kg/ha	Echino-	Chio-	Cheno-	Lolium	Stella-	Galinsoga	Matri-	Polygonum	algodón	trigo	maiz
	5 2,5 1,25	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 100 100	40 0 0	80 80 80	60 60 10
	5 2,5 1,25	100 100 100	100 100 80	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 100 80	0 0 0	80 60 40	20 0 0
	5 2,5 1,25	100 100 100	100 80 80	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 100 100	100 90 80	40 0 0	80 60 40	40 20 20

Tabla A (continuación)

Ensayo de pre-brotadura

Substancia activa	cantidad de subs. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Lolium	Stellaria
	5	100	100	100	100
	2,5	100	100	100	100
	1,25	100	100	100	100
	5	100	100	100	100
	2,5	100	100	100	100
	1,25	100	80	100	100
	5	100	100	100	100
	2,5	100	80	100	100
	1,25	100	80	100	100

Stella- ria	Galinsoga	Matri- caria	Polygonum	algodón	trigo	maíz
100	100	100	100	40	80	60
100	100	100	100	0	80	60
100	100	100	100	0	80	10
100	100	100	100	0	80	20
100	100	100	100	0	60	0
100	100	100	80	0	40	0
100	100	100	100	40	80	40
100	100	100	90	0	60	20
100	100	100	80	0	40	20

EJEMPLO B

Ensayo de post-brotadura.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona,

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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 1.000 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:

20

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 B

Ensayo de post-brotadura

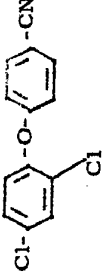
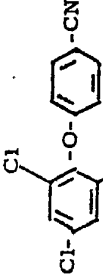
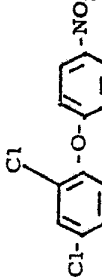
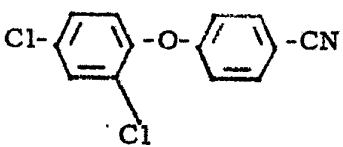
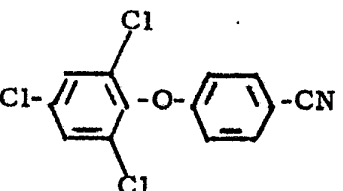
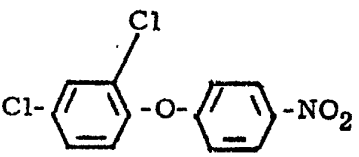
Substancia activa	cantidad de subst. activa aplicada kg/ha	Behno- chloa	Cheno- podium	Sina- pis	Stella- ria	Urtica	algodon	trigo	zanahorias
 (conocida)	1	20	20	40	0	80	40	20	0
	0,5	20	0	20	0	80	20	0	0
 (conocida)	1	0	20	20	0	40	20	40	0
	0,5	0	0	0	0	20	0	20	0
 (conocida)	1	80	60	20	0	100	100	20	0
	0,5	60	60	0	0	100	80	20	0

TABLA B

Ensayo de post-brotadura

Substancia activa	cantidad de subst. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis
 <p>(conocida)</p>	<p>1</p> <p>0,5</p>	<p>20</p> <p>20</p>	<p>20</p> <p>0</p>	<p>40</p> <p>20</p>
 <p>(conocida)</p>	<p>1</p> <p>0,5</p>	<p>0</p> <p>0</p>	<p>20</p> <p>0</p>	<p>20</p> <p>0</p>
 <p>(conocida)</p>	<p>1</p> <p>0,5</p>	<p>80</p> <p>60</p>	<p>60</p> <p>60</p>	<p>20</p> <p>0</p>

plata pis	Stella- ria	Urtica	algodón	trigo	zanahorias
40	0	80	40	20	0
20	0	80	20	0	0
20	0	40	20	40	0
0	0	20	0	20	0
20	0	100	100	20	0
0	0	100	80	20	0

Tabla B (continuación)

Ensayo de post-brotadura

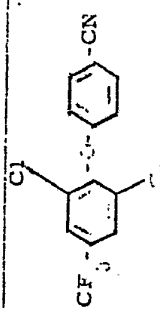

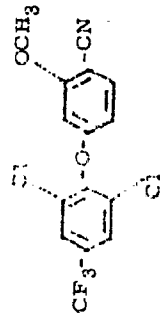
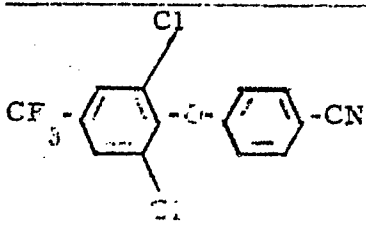
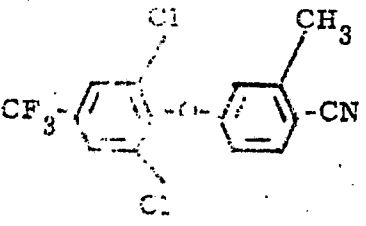
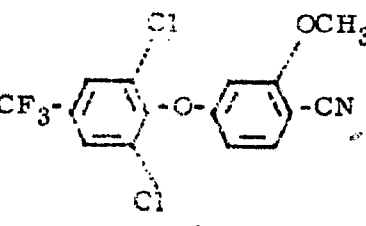
Substancia activa	cantidad de subst. activa aplicada kg/ha	Chloro-	Cheno-	Sina-	Stella-	Urtica	algodón	trigo	zanahorias
	1	100	100	100	100	100	100	80	20
	0,5	100	100	100	100	100	100	80	0
	1	80	100	80	100	100	0	40	0
	0,5	80	80	80	100	100	0	20	0
	1	100	100	100	100	100	60	40	0
	0,5	80	100	80	100	100	40	20	0

Tabla B (continuación)

Ensayo de post-brotadura

Substancia activa	cantidad de subst. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapsis	Stella
	1 0,5	100 100	100 100	100 100	100 100
	1 0,5	80 80	100 80	90 80	100 100
	1 0,5	100 80	100 100	100 80	100 100

Stella-
ria

Urtica

algodón

trigo

zanahorias

100
100

100
100

100
100

80
80

20
0

100
100

100
100

0
0

40
20

0
0

100
100

100
100

60
40

40
20

0
0

Tabla B (continuación)

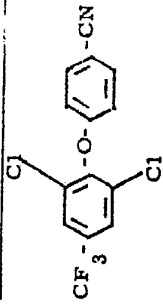
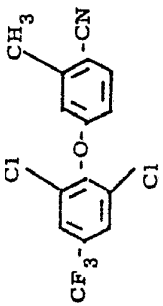
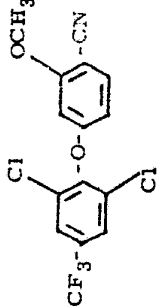
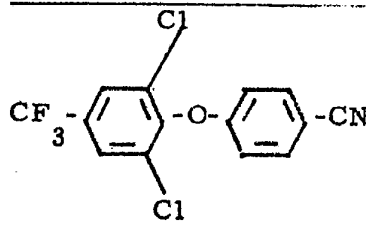
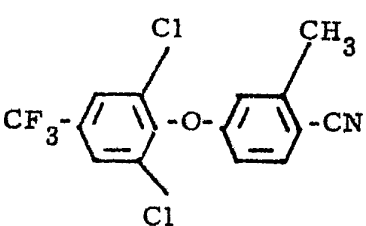
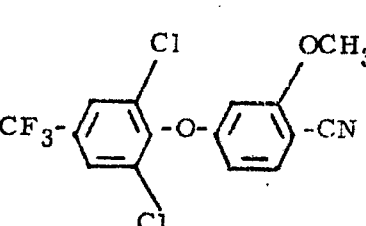
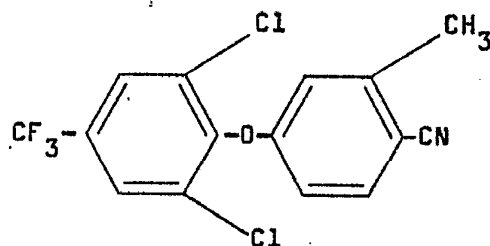
Substancia activa	cantidad de subst. activa aplicada kg/ha	Ensayo de post-brotadura									
		Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Stellaria	Urtica	algodón	trigo	zanahorias		
	1	100	100	100	100	100	100	80	20		
	0,5	100	100	100	100	100	100	80	0		
	1	80	100	90	100	100	0	40	0		
	0,5	80	80	80	100	100	0	20	0		
	1	100	100	100	100	100	60	40	0		
	0,5	80	100	80	100	100	40	20	0		

Tabla B (continuación)

Ensayo de post-brotadura

Substancia activa	cantidad de subst. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Stella-
	<p>1</p> <p>0,5</p>	<p>100</p> <p>100</p>	<p>100</p> <p>100</p>	<p>100</p> <p>100</p>	<p>10</p> <p>10</p>
	<p>1</p> <p>0,5</p>	<p>80</p> <p>80</p>	<p>100</p> <p>80</p>	<p>90</p> <p>80</p>	<p>10</p> <p>10</p>
	<p>1</p> <p>0,5</p>	<p>100</p> <p>80</p>	<p>100</p> <p>100</p>	<p>100</p> <p>80</p>	<p>10</p> <p>10</p>

Stella- ria	Urtica	algodón	trigo	zanahorias
100	100	100	80	20
100	100	100	80	0
100	100	0	40	0
100	100	0	20	0
100	100	60	40	0
100	100	40	20	0

EJEMPLO 1

5 a) Se disuelven 54 g. (0,165 moles) de éter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-3'-metil-difenílico en 200 ml. de ácido acético
 10 glacial. En la solución se instilan dentro de una hora 26,4 g. (0,33 átomo-gramos) de bromo. Después de una agitación posterior durante 3 horas a 25 - 30° C., se vierte la mezcla de reacción sobre agua. Se recoge el aceite precipitado con 300 ml. de cloruro de metileno, se lava dos veces con 500 ml. de agua y se
 15 deshidrata con sulfato de sodio. Se eliminá el disolvente en vacío y se destila el residuo.

Se obtienen 40 g. (60 % de la teoría) de éter 2,6-dicloro-4'-bromo-4-trifluormetil-3'-metil-difenílico.

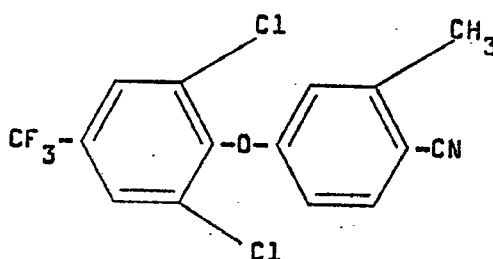
15 El éter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-3'-metil-difenílico (P.e._{3 mm} = 140° C, n_D²² = 1,5380) requerido como producto
 previo, es obtenido a partir de 3-metilfenolato de sodio y de trifluoruro de 3,4,5-triclorobenceno. La reacción es llevada a
 cabo en sulfóxido de dimetilo como diluyente a 120° C.

20 b) 30 g. (0,075 moles) de éter 2,6-dicloro-4'-bromo-4-trifluormetil-3'-metil-difenílico se disuelven en 30 ml. de dimetilformamida, se mezcla la solución con 7,7 g. de cianuro de cobre monovalente y se calienta durante 6 horas a 155° C. Después del enfriamiento se agregan bajo mezclamiento una solución de 36 g. de hexahidrato de cloruro de hierro trivalente, de 7,3

ml. de ácido clorhídrico concentrado y de 45 ml. de agua y se ca
 lienta durante 20 minutos a 60 - 70° C. Se extrae la mezcla con
 300 ml. de tolueno, se lava la fase orgánica con agua. Después
 de la deshidratación con sulfato de sodio, se concentra el disol
 vente en vacío y se destila el residuo.

Se obtienen 5 g. (18 % de la teoría) de éster 2,6-
 -dicloro-4-trifluormetil-4'-ciano-3'-metil-difenílico del P.e._{3mm}
 = 166° C., que redisoluto con metanol, se presenta como producto
 cristalino blanco del P.f. = 104° C.

EJEMPLO 2



En forma análoga al Ejemplo 1, se preparó el éster
 2,6-dicloro-4-trifluormetil-3'-metoxi-4-ciano-difenílico que tie
 ne el P.e._{3 mm} = 174° C. y que, después de la redisolución con
 metanol, funde a 140° C.

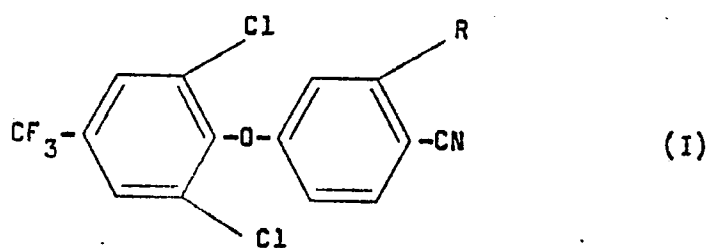
El éster 2,6-dicloro-4'-bromo-4-trifluormetil-3'-me
 toxi-difenílico (P.e._{3 mm} = 166° C., $n_D^{23} = 1,5678$) es obtenido
 por bromación del éster 2,6-dicloro-4-trifluormetil-3'-metoxi-di
 fenílico.

El éster 2,6-dicloro-4-trifluormetil-3'-metoxi-dife
 nílico es obtenido a partir de 3-metoxifenolato de sodio con tri
 fluoruro de 3,4,5-triclorobenceno en sulfóxido de dimetilo a 120°
 C. (P.e._{3 mm} = 150° C, $n_D^{23} = 1,5438$).

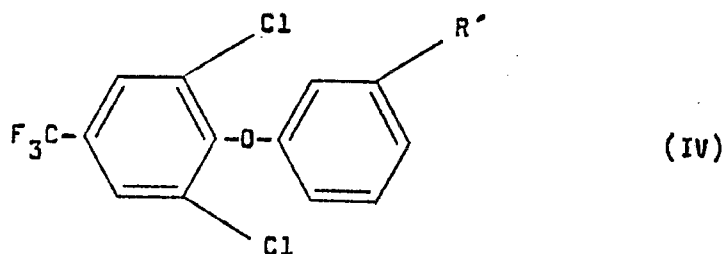
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

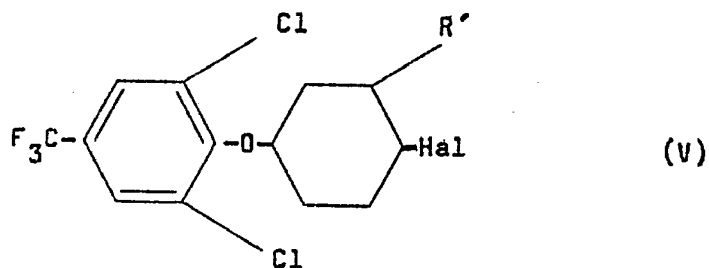
12.- Procedimiento para la obtención de éteres 4-trifluormetil-4'-ciano-difenílicos halogenados de fórmula:



5 en la cual R representa hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxi, cada uno con hasta 4 átomos de carbono; caracterizado porque éstos éteres difenílicos de fórmula:



10 en la cual R' tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con halógeno, eventualmente en presencia de diluyentes, y los éteres 4'-halógeno-difenílicos así obtenidos de fórmula:



en la cual R' tiene el significado arriba indicado y Hal representa halógeno, preferiblemente bromo, se hacen reaccionar con cianuro de cobre monovalente, eventualmente en presencia de diluyentes, a temperaturas entre 40 y 200° C.

5 2ª.- Procedimiento para la obtención de éteres 4-trifluormetil-4'-ciano-difenílicos halogenados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

10

Madrid

16 JUN 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBS Y MUÑOZ

D.º Firmador: L. Gómez Fernández

