



ESPAÑA

19	ES	21	NUMERO	448921	20	A1
		22	FECHA DE PRESENTACION	16 JUN. 1976		

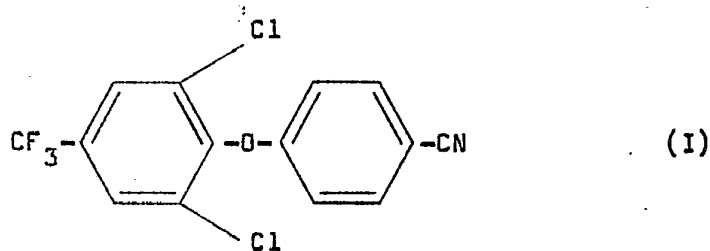
PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 23 33 848.9	3 de Julio de 1973		Alemania
47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C/A01N		
64	TITULO DE LA INVENCION	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ETER 2,6-DICLORO-4-TRIFLUORMETIL-4'-CIANO-DIFENILICO.			
71	SOLICITANTE (S)	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT			
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.			
72	INVENTOR (ES)				
73	TITULAR (ES)				
74	REPRESENTANTE	D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.			

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar el nuevo éter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-4'-ciano-difenílico útil como herbicida.

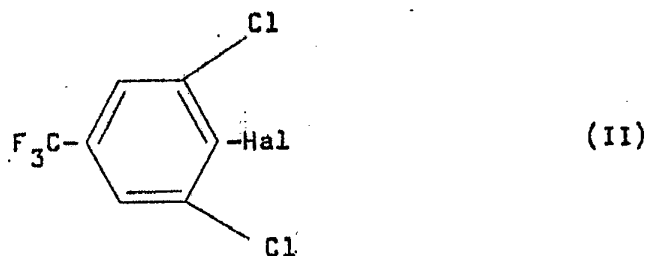
Ya se dió a conocer que pueden emplearse el éter 2,4-dicloro-4'-ciano-difenílico y el éter 2,4,6-tricloro-4'-ciano-difenílico (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.912.000) y además el éter 2,4-dicloro-4'-nitro-difenílico (compárese: Patente norteamericana No. 3.080.225) 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 el nuevo éter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-4'-ciano-difenílico de fórmula:

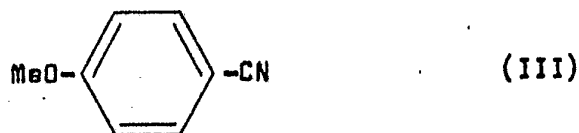


muestra fuertes propiedades herbicidas.

Además, se ha encontrado que se obtienen el éter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-4'-ciano-difenílico de fórmula (I), si trifluoruro de 4-halogenobenceno de fórmula:



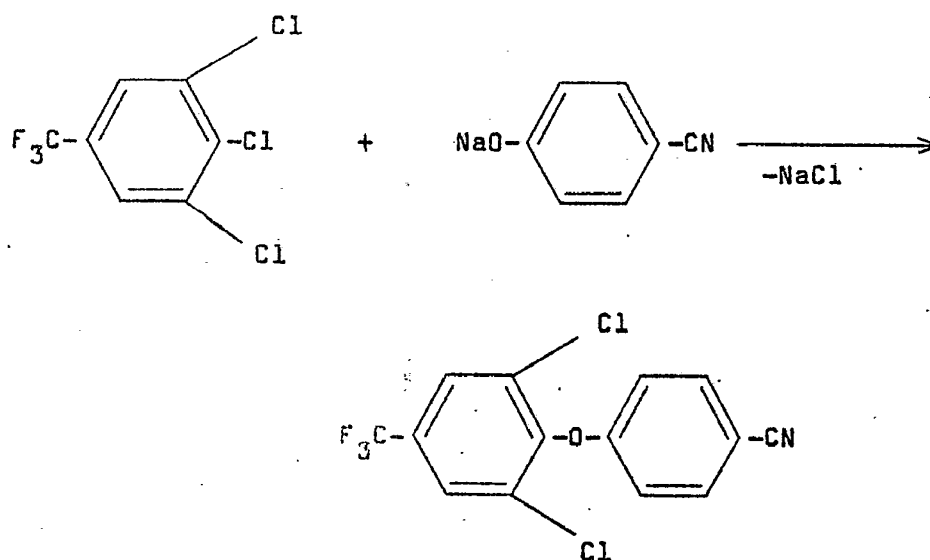
en la cual Hal representa halógeno, se hacen reaccionar con fenolatos de fórmula:



5 en la que Me representa un metal alcalino, eventualmente en presencia de un disolvente aprótico.

10 Sorprendentemente, el éster 2,6-dicloro-4-trifluorometil-4'-ciano-difenílico de acuerdo con la invención, muestra 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, la sustancia según el invento representa un enriquecimiento de la técnica.

15 Si según el procedimiento, como sustancias de partida, se emplean trifluoruro de 3,4,5-triclorobenceno y p-ciano fenolato de sodio, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



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

Los trifluoruros de 4-helogenobenceno aplicables como sustancias de partida para la reacción, están definidos por la fórmula general (II). Los fenolatos de sodio y de potasio de la fórmula (III) son generalmente conocidos.

En la realización de la reacción según el invento, como diluyentes, entran en consideración todos los disolventes apróticos. A estos pertenecen preferiblemente amidas, tales como triamida de ácido hexametilfosfórico, dimetilformamida o dimetil acetamida; además, sulfóxidos, tales como sulfóxido de dimetilo; además, cetonas, tales como metiletilcetona, y nitrilos, 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 aproximadamente 80 y 160° C.

Las sustancias de partida de las fórmulas (II) y (III) requeridas para el procedimiento se hacen reaccionar preferiblemente en cantidades estequiométricas; sin embargo, puede trabajarse con un exceso o un déficit de hasta un 20 % sin reducción sustancial del rendimiento. La elaboración de la mezcla de reacción es efectuada en la forma usual de laboratorio.

La sustancia activa según el invento tiene excelentes propiedades herbicidas y, por ésto, puede ser aplicada para combatir malezas.

Malezas, en el sentido mas amplio, 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*).

La sustancia activa según el invento ejerce una influencia muy fuerte sobre el crecimiento de plantas, pero de diferente manera, de modo que puede ser empleada como herbicida selectivo. La misma muestra ventajas particulares en cultivos de algodón, maíz, arroz, zanahorias y cereales.

La sustancia activa según la invención puede ser llevada 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 mezcla 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 dis-

persantes 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 clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos 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 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, attapulquita, 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 alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes; por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

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.

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

10 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.

15 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.

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

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

EJEMPLO A

Ensayo de pre-brotadura.

25 Disolvente: 5 partes en peso de acetona,

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

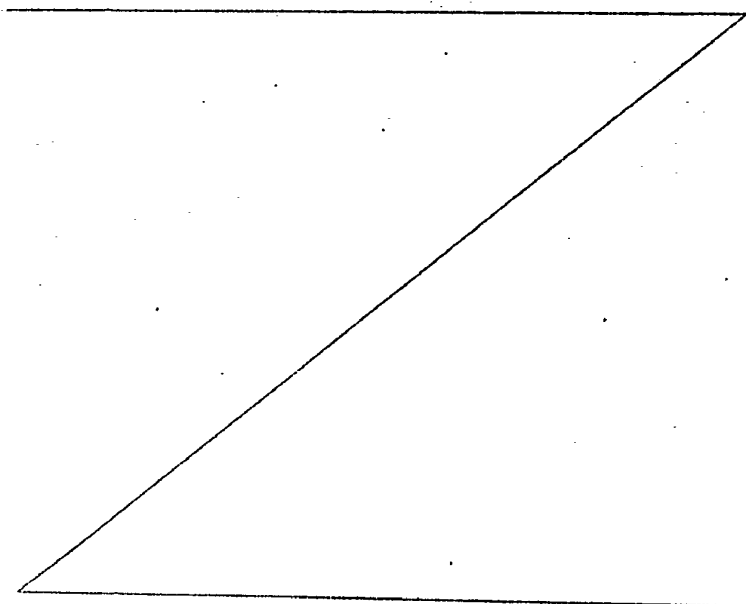
hasta la concentración deseada.

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 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.

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

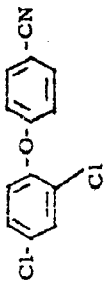
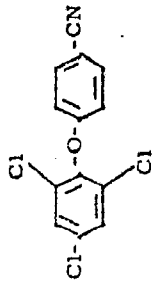
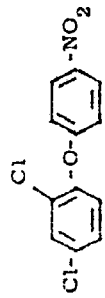
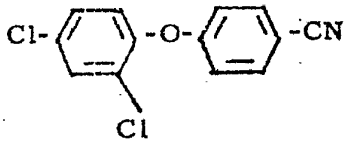
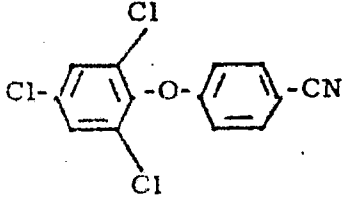
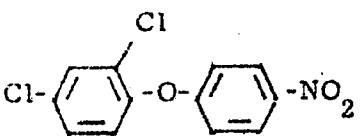
Substancia activa	cantidad de subs. activa aplicada kg/ha	Echino-chloa	Chenopodium	Lolium	Stellaria	Galinsoga	Marricaria	Polygonum	algodón	trigo
 (conocida)	5	60	20	20	20	40	40	20	20	0
	2,5	60	0	0	20	20	0	0	0	0
 (conocida)	5	40	20	20	60	40	40	0	0	20
	2,5	20	20	20	40	40	20	0	0	0
 (conocida)	5	100	60	100	20	90	80	90	40	60
	2,5	100	40	90	0	80	80	60	20	40
	1,25	100	20	80	0	60	60	40	0	20

TABLA A

Ensayo de pre-brotadura

Substancia activa	cantidad de subs. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Lolium
 (conocida)	5 2,5	60 60	20 0	20 0
 (conocida)	5 2,5	40 20	20 20	20 20
 (conocida)	5 2,5 1,25	100 100 100	60 40 20	100 90 80

Lolium	Stella- ria	Galinsoga	Matri- caria	Polygonum	algodón	trigo
20 0	20 20	40 20	40 0	20 0	20 0	0 0
20 20	60 40	40 40	40 20	0 0	0 0	20 0
100 90 80	20 0 0	90 80 60	80 80 60	90 60 40	40 20 0	60 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 2.000 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:

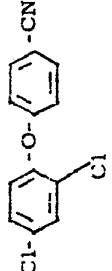
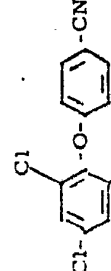
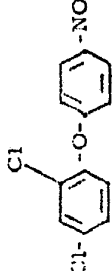
0 % = plantas testigos no tratadas,

20 100 % = destrucción total.

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

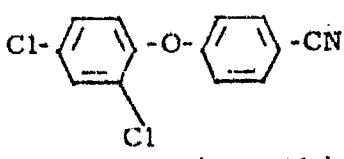
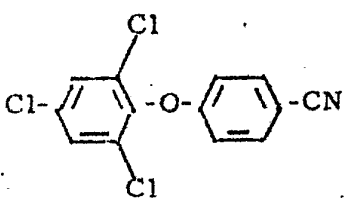
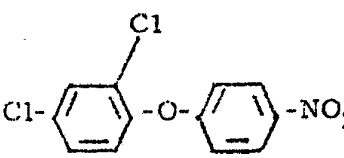
T A B L A B

Ensayo de post-brotadura

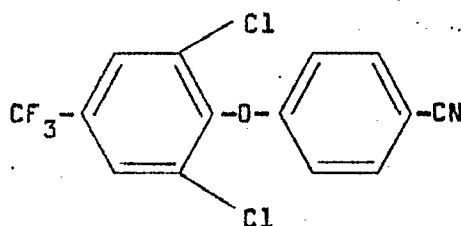
Substancia activa	cantidad de subst. activa aplicada kg/ha	Echino-chloa	Cheno-podium	Sina-pis	Stella-ria	Urtica	algodon	trigo	zanahorias
 (conocida)	1	20	20	40	0	80	40	20	0
	0,5	20	0	20	0	80	20	0	0
 (conocida)	1	0	20	20	0	40	20	40	0
	0,5	0	0	0	0	20	0	20	0
 (conocida)	1	80	60	20	0	100	100	20	0
	0,5	60	60	0	0	100	30	20	0

T A B L A B

Ensayo de post-brotadura

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

Sina- 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

EJEMPLO 1.

Se disuelven 143 g. (1 mol) de sodio p-cianofenóli-
 co en 600 ml. de sulfóxido de dimetilo. Se agregan 250 g. (1 mol)
 5 de trifluoruro de 3,4,5-triclorobenceno y se calienta la mezcla
 durante 6 horas a 140° C. Después del enfriamiento se elimina el
 disolvente casi totalmente por destilación en vacío y se vierte
 el residuo sobre agua helada. Se extrae el producto precipitado
 dos veces, cada vez con 400 ml. de cloruro de metileno. Se sepa-
 10 ra la fase orgánica, se la lava varias veces con agua y una vez
 con 200 ml. de lejía de sosa cáustica al 10 %. Después del seca-
 miento con sulfato de sodio, se elimina el disolvente en vacío;
 frotando con metanol, el residuo aceitoso llega a ser cristalino
 y, después de recogerlo por filtración a succión, se lo redissuel-
 15 ve en metanol. Se obtiene 166 g. de éter 2,6-dicloro-4-trifluor
 metil-4'-ciano-difenílico del P.f. = 124° C., que son 50 % de la
 teoría.

Preparación del producto previo.

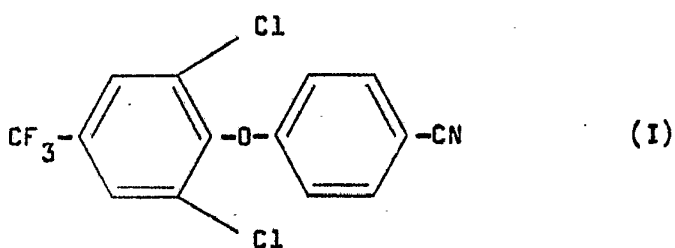
El trifluoruro de 3,4,5-triclorobenceno puede ser
 20 obtenido en forma de principio conocida (compárese: J. Am. Chem.
 Soc. 57, 2066 - 2068 (1935) y Patente norteamericana No. 2.654.
 789) por reacción de trifluoruro de 4-cloro-benceno con cloro en
 presencia de cloruro de hierro trivalente al 10 % en moles, in-
 troduciéndose el cloro dentro del margen de temperatura de 60 a
 25 160° C. bajo agitación y con reflujo, hasta que el índice de re-

fracción 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^o 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^o 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).

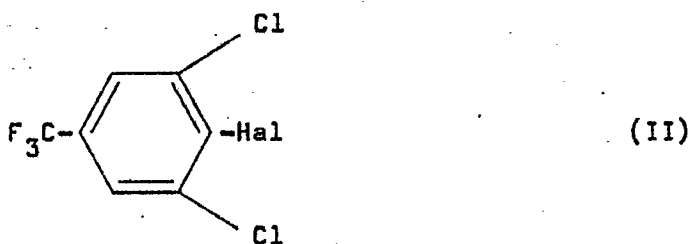
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

18.- Procedimiento para la obtención de éter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-4'-ciano-difenílico de fórmula:



5 caracterizado porque trifluoruro de 4-halogenobenceno de fórmula:



en la cual Hal representa halógeno, se hace reaccionar con fenolatos de fórmula:



10 en la cual Me representa un metal alcalino, eventualmente en presencia de un disolvente aprótico, a temperaturas entre 40 y 200° C.

2ª.- Procedimiento para la obtención de éter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-4'-ciano-difenílico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 6 JUN. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

SÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ.

D.º p. Firmado: L. Gascó Fernández

