



ESPAÑA

COPIA

(10) ES	(11) NÚMERO	(12) A1
(21)	448922	
(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 1.973	ALEMANIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/A01N	427.896

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ETHERES 4-TRIFLUORMETIL-4'-NITRO-DIFENILICOS HALOGENADOS.

CONCORDADA

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

28 MAR. 1977

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 Schmidt**

(73) TITULAR (ES)

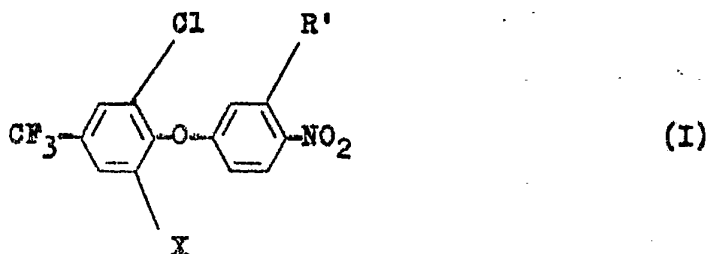
(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

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

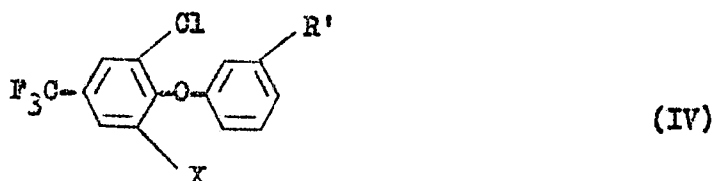
Ya se dió a conocer que el éter 2,4-dicloro-4'-nitro-
5 -difenílico, un preparado corriente en el comercio conocido bajo el nombre común "Nitrofen", puede ser empleado para combatir ma-
lezas (compárese: Patente norteamericana No. 3.080.225). Ese com-
puesto, sin embargo, particularmente en el caso de bajas canti-
dades y concentraciones de aplicación, no es eficaz contra todas
10 las malezas; por ejemplo, es poco eficaz contra especies de Echi-
nochloa, tales como la Echinochloa crus galli ocurrente en arro-
zales, y contra especies de Eleocharis, tales como por ejemplo
Eleocharis palustris.

Ahora se ha encontrado que los nuevos éteres 4-trifluor-
15 metil-4'-nitro-difenílicos halogenados de fórmula



20 en la que R' es halógeno y X es hidrógeno y cloro, bajo la res-
tricción de que R' no representa cloro, si X significa hidróge-
no, muestran fuertes propiedades herbicidas.

25 Además, se ha encontrado que se obtienen los éteres
4-trifluormetil-4'-nitro-difenílicos halogenados de fórmula (I),
de tal manera que éteres difenílicos de fórmula

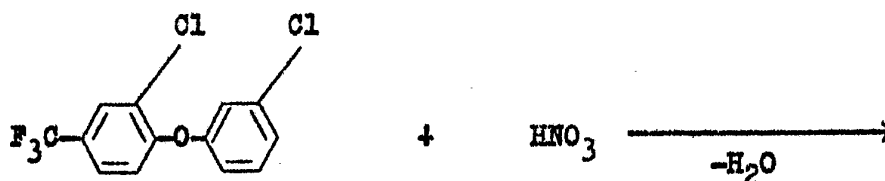


en la cual X y R' tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con agentes de nitración.

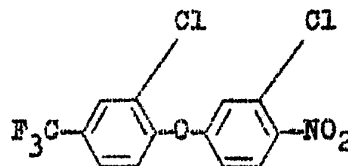
5 Sorprendentemente, los éteres 4-trifluormetil-4'-nitro-difenílicos halogenados, de acuerdo con la invención, muestran un efecto herbicida considerablemente superior a aquel del éter 2,4-dicloro-4'-nitro-difenílico conocido del estado de la técnica y químicamente más parecido. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

10 Si según el procedimiento de la invención, como sustancias de partida, se emplean éter 2,3'-cloro-4-trifluormetil-difenílico y ácido nítrico concentrado, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas

15



20



25

Los éteres difenílicos de la fórmula (IV) a emplear como sustancias de partida para el procedimiento según la invención aún no son conocidos. Pero pueden ser obtenidos por reacción de trifluoruros de 4-halogenobencenos con fenolatos (síntesis de éter según Williamson), eventualmente en presencia de un disolvente aprótico (compárense al respecto las indicaciones en los ejemplos de preparación).

30

Los agentes de nitración requeridos para la reacción de nitración según la invención, son generalmente conocidos. Así, puede encontrar aplicación por ejemplo ácido nítrico diluido con ácido acético glacial; además, una mezcla de nitrato de potasio y de ácido sulfúrico o una mezcla de ácido sulfúrico y de ácido nítrico.

Como diluyentes aplicables en el procedimiento según la invención, entran en consideración preferiblemente ácidos y anhídridos de ácidos, tales como por ejemplo ácido acético glacial, anhídrido acético y ácido sulfúrico diluido. Sin embargo, puede trabajarse también sin disolventes.

Las temperaturas de reacción pueden variar también en el procedimiento de la invención. Por lo general, se trabaja entre -20° y $+100^{\circ}\text{C}$, preferiblemente -15° y $+70^{\circ}\text{C}$.

Los agentes de nitración requeridos para el procedimiento, tales como ácido nítrico concentrado y nitrato de potasio, de preferencia son aplicados en un exceso doble hasta quintuple. El aislamiento de los productos de reacción es efectuado también aquí en forma generalmente conocida.

Las sustancias activas, de acuerdo con el invento, tienen excelentes 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 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*), púa (*Poa*), cañuela (*Festuca*), mijo dactiliforme (*Eleusina*), 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 especiales como herbicidas selectivos en cultivos de algodón, 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 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 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, metilnobutilcetona 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, 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 alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lechías 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 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, espolvoreo.

La aplicación es posible según el procedimiento, tanto de post-brotadura, como de pre-brotadura; de preferencia, es

efectuada después de la brotación de las plantas.

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.

La eficacia herbicida muy buena de las sustancias será ilustrada en base a 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.

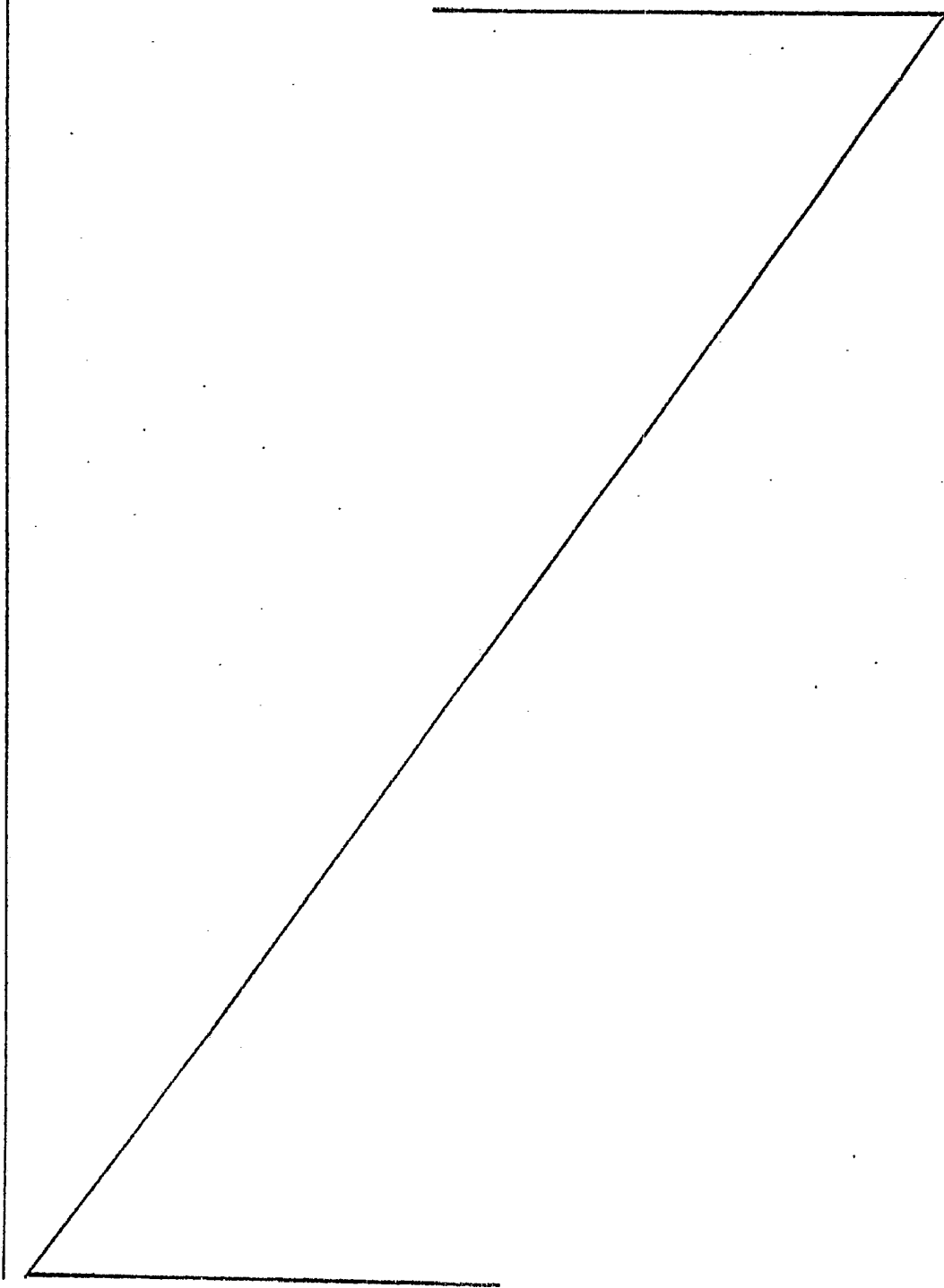
Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla una parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

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

Sustancia activa No. *	cantidad de sust. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Lo-Ilum	Stella-ria	Galinsoga	Matri-carla	Poly-go-num	algodón	trigo	maíz
(1)	5	100	100	100	100	100	100	100	20	100	40
	2,5	100	80	100	100	100	100	100	20	100	20
	1,25	100	80	100	80	100	100	100	0	100	0
(2)	5	100	100	100	100	100	100	100	80	80	40
	2,5	100	100	100	100	100	100	100	80	80	20
	1,25	100	100	100	90	100	100	100	60	80	0
(3)	5	100	100	100	100	100	100	100	60	100	80
	2,5	100	100	100	100	100	100	100	40	100	80
	1,25	100	100	100	80	100	100	100	0	90	60
(4)	5	80	80	100	100	100	100	100	0	60	0
	2,5	60	80	90	100	100	100	100	0	40	0
	1,25	60	60	90	80	80	90	100	0	30	0
(5)	5	100	100	100	100	100	100	100	60	60	60
	2,5	100	80	80	80	100	100	100	40	60	40
	1,25	90	60	80	80	90	100	100	0	60	40
Nitrofen (conocido)	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

* Sustancia activa No. según el Lista de sustancias activas Hoja 11.

T A B L A A.

Ensayo de pre-brotadura

Sustancia acti va No. *	cantidad de sust. activa aplicada kg/ha	Echino- chloa	Cheno- podium	Lo- lium	Stella- ria	Galín- soga	Matri- caria	Poly- go- num
(1)	5	100	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	80	100	100	100	100	100
	1,25	100	80	100	80	100	100	100
(2)	5	100	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	100	100	100	100	100	100
	1,25	100	100	100	90	100	100	100
(3)	5	100	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	100	100	100	100	100	100
	1,25	100	100	100	80	100	100	100
(4)	5	80	80	100	100	100	100	100
	2,5	60	80	90	100	100	100	100
	1,25	60	60	90	80	80	90	100
(5)	5	100	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	80	80	80	100	100	100
	1,25	90	60	80	80	90	100	100
Nitrofen (conocido)	5	100	60	100	20	90	80	90
	2,5	100	40	90	0	80	80	60
	1,25	100	20	80	0	60	60	40

■ Sustancia activa No. compárese: Lista de sustancias activas Hoja 11.

Poly- go- num	algodón	trigo	maíz
---------------------	---------	-------	------

100	20	100	40
100	20	100	20
100	0	100	0

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

100	60	100	80
100	40	100	80
100	0	90	60

100	0	60	0
100	0	40	0
100	0	30	0

100	60	60	60
100	40	60	40
100	0	60	40

90	40	60	60
60	20	40	40
40	0	20	40

Ejemplo B.

Ensayo de post-brotadura

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

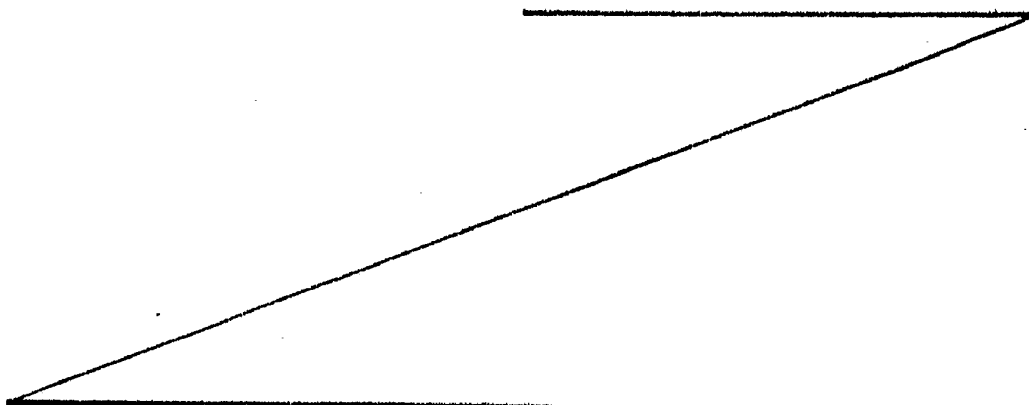
10 La preparación de sustancia activa es rociada sobre las plantas de ensayo de una altura de 5 a 15 cm, de tal modo que llegan a ser aplicadas por unidad de superficie las cantidades de sustancia activa indicadas en la tabla.

15 Según la concentración del líquido de rociada, la cantidad de agua aplicada es de entre 1000 y 2000 litros/Ha. Al cabo de tres semanas, se evalúa el grado de daño sufrido por las plantas en % de daño en comparación con el desarrollo de 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

Sustancia activa No.*	cantidad de sust. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Matri-caria	Avena fatua	algodón	trigo	zanahorias
(1)	1	100	100	90	100	100	100	100	100	100	100	0
	0,5	90	100	80	100	100	100	80	100	100	100	0
(2)	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
	0,5	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
(3)	1	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100	0
	0,5	100	100	100	100	80	100	90	100	100	100	0
(4)	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
	0,5	90	100	100	100	100	100	100	80	100	80	0
(5)	1	90	100	100	100	100	100	100	100	80	100	0
	0,5	80	100	100	80	80	100	100	90	80	90	0
Nifrofen (conocido)	1	80	60	20	20	0	100	20	60	100	20	0
	0,5	60	60	0	20	0	100	20	60	80	20	0

* Sustancia activa No. - compárese: Lista de sustancias activas Hoja 11

T A B L A E.

Ensayo de post-brotadura

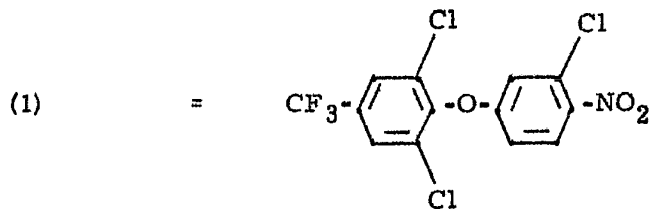
Sustancia activa No. *	cantidad de sust. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Matricaria
(1)	1	100	100	90	100	100	100	100
	0,5	90	100	80	100	100	100	80
(2)	1	100	100	100	100	100	100	100
	0,5	100	100	100	100	100	100	100
(3)	1	100	100	100	100	90	100	100
	0,5	100	100	100	100	80	100	90
(4)	1	100	100	100	100	100	100	100
	0,5	90	100	100	100	100	100	100
(5)	1	90	100	100	100	100	100	100
	0,5	80	100	100	80	80	100	100
Nifrofen (conocido)	1	80	60	20	20	0	100	20
	0,5	60	60	0	20	0	100	20

* Sustancia activa No. - compárese: Lista de sustancias activas Hoja 11

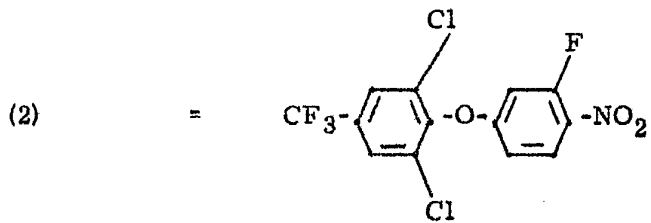
Matri- caria	Avena fatua	algodón	trigo	zanahorias
100	100	100	100	0
80	100	100	100	0
100	100	100	100	0
100	100	100	100	0
100	100	100	100	0
90	100	100	100	0
100	100	100	100	0
100	80	100	80	0
100	100	80	100	0
100	90	80	90	0
20	60	100	20	0
20	60	80	20	0

Lista de sustancias activas

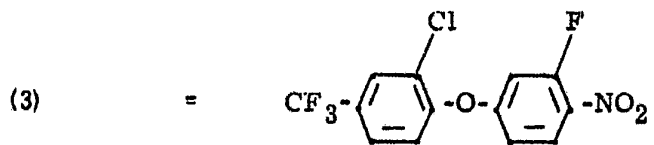
5



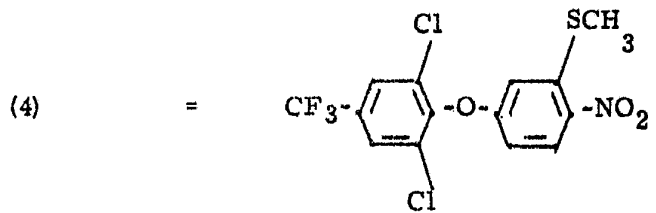
10



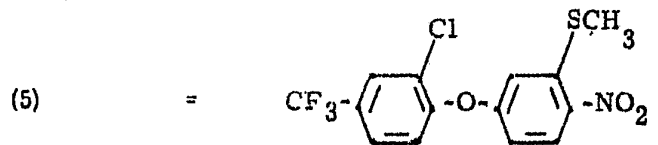
15



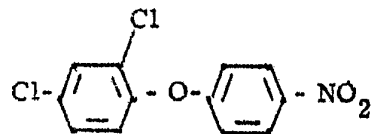
20



25

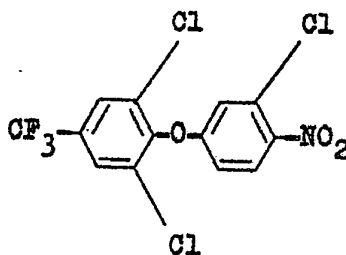


Nitrofen
(conocido)



30

Ejemplo 1.

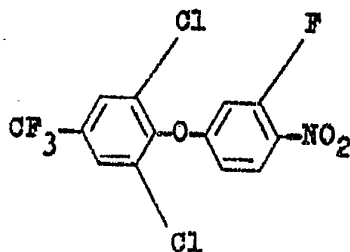


(I)

5
10
15
20
Se disuelven 1364 g (4 moles) de éter 2,3',6-tricloro-4-trifluormetil-difenílico en 2500 ml de anhídrido acético. En la solución se instila dentro de dos horas y media a 0-5°C una mezcla de 497 g de ácido nítrico (d = 1,4) y de 512 g de ácido sulfúrico concentrado. Después de la instilación se agita todavía durante 2 horas a 5°C. Luego se diluye la mezcla de reacción con 4 litros de cloruro de metileno y subsiguientemente se vierte en aproximadamente 4 litros de agua helada. Se lava la fase orgánica dos veces, cada vez con 4 litros de agua y se la deshidrata con sulfato de sodio. El disolvente es recogido a succión y el residuo es librado de los componentes volátiles a 120°C con un inyector de un chorro de vapor. Se obtienen 1433 g (92,5 % de la teoría) de éter 2,3',6-tricloro-4-trifluormetil-4'-nitro-difenílico como un aceite rojo del índice de refracción de $n_D^{23} = 1,5678$.

Análogamente al Ejemplo 1, fueron preparados:

Ejemplo 2.



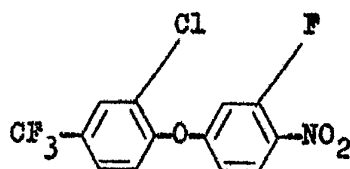
(2)

30 Eter 2,6-dicloro-3'-fluor-4-trifluormetil-4'-nitro-difenílico;

$n_D^{23} = 1,5608.$

Ejemplo 3.

5



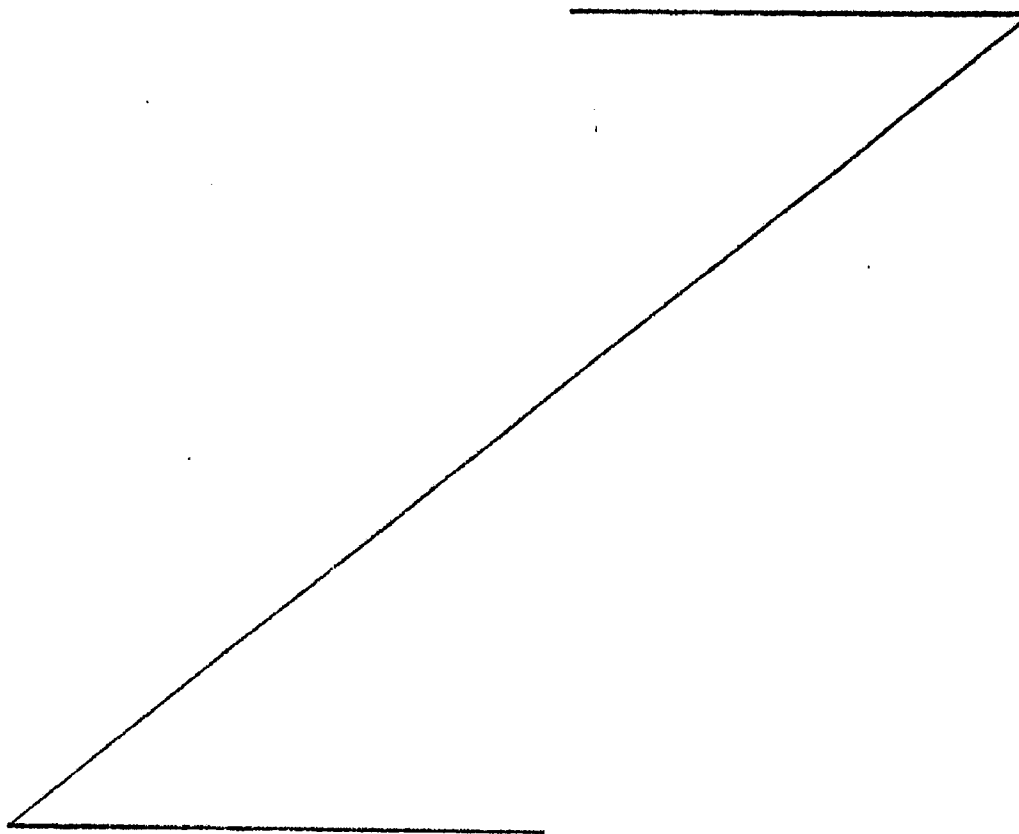
(3)

Eter 2-cloro-3'-fluor-4-trifluormetil-4'-nitro-difenilico;

$n_D^{23} = 1,5489.$

10

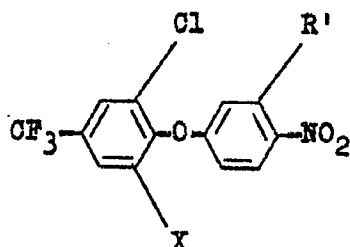
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1º.- Procedimiento para la obtención de éteres 4-tri-
fluormetil-4'-nitro-difenílicos halogenados, de fórmula

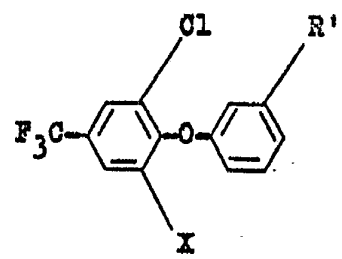
5



10

en la que R' es halógeno y X es hidrógeno y cloro, bajo la res-
tricción de que R no representa cloro, si X significa hidróge-
no; caracterizado porque difeniléteres de fórmula

15



20

en la que X y R' se definen como antes, se hace reaccionar con
agentes de nitración, en presencia de diluyentes, a temperatu-
ras entre -20° y + 100°C.

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

25

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

Madrid 16 JUN. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBS Y MOUET
D.º.º. Firmados L. Gasta Firmados