

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	448923	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	16 JUN. 1976		

PATENTE DE INVENCIÓN

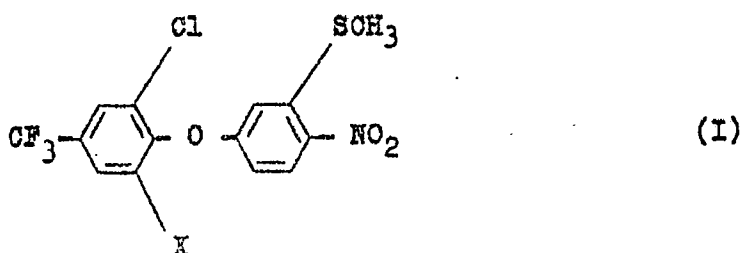
20 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 23 33 848.9	3 de julio de 1.973	ALEMANIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C A01N	427.896
64 TITULO DE LA INVENCIÓN		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES 4-TRIFLUORMETIL-4'-NITRO-DIFENILICOS 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 Schmidt		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

CONCEDIDA
26 MAR. 1977.

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

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

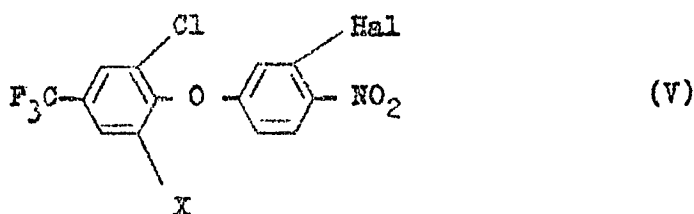
15 Ahora se ha encontrado que los nuevos éteres 4-trifluormetil-4'-nitro-difenílicos halogenados de la fórmula



20

en la que X es hidrógeno y cloro, 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 la fórmula



30

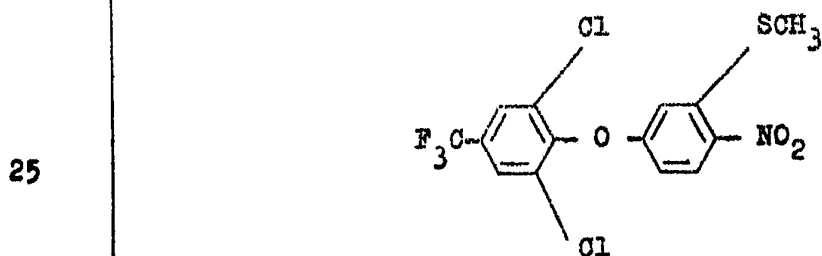
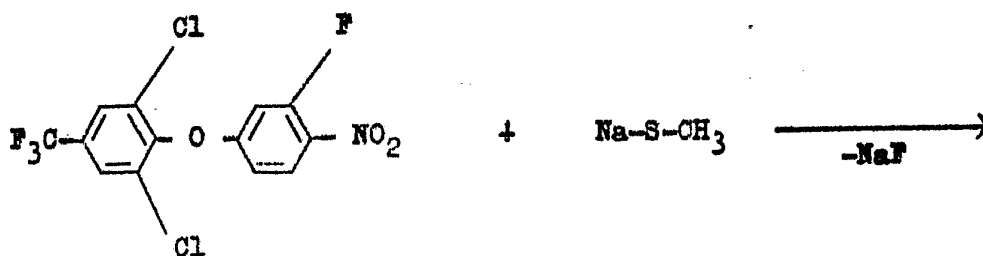
en la cual X tiene el significado arriba indicado y Hal representa halógeno, se hacen reaccionar con metilmercaptidos en presencia de diluyentes.

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

10 técnica.

Si según el procedimiento de la invención, como sustancias de partida, se emplean éter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-3'-fluor-4'-nitro-difenílico y metilmercaptido de sodio, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente

15 esquema de fórmulas:



Los éteres difenílicos de fórmula (V) a emplear como sustancias de partida para el procedimiento de la invención, son todavía desconocidos, pero pueden ser preparados por la sín

30

tesis de éter según Williamson.

En la realización del procedimiento como diluyentes entran en consideración disolventes polares apróticos, tales como acetona, acetonitrilo, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo.

En el procedimiento de la invención, las temperaturas de reacción pueden variar ampliamente. Por lo general, se trabaja entre aproximadamente 10 y 120°C, de preferencia, entre 20 y 100°C.

En la realización del procedimiento, se aplican los componentes de reacción preferiblemente en cantidades equimolares. La elaboración es efectuada en forma usual.

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*), comomila (*Matrioaria*), 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 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 so-
luciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granula-
dos. Estas se preparan en forma en si conocida por ejemplo por
mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir,
disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo pres-
ión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo uti-
lización 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 auxi-
liares por ejemplo también solventes orgánicos. Como disolven-
tes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos
aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftale-
nos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáti-
cos clorados, tales como clorobenzenos, 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 ci-
clohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilforma-
mida 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 hidrocar-
buros halogenados por ejemplo, freón; como portadores sólidos
entran en consideración minerales naturales molidos tales como
caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmo-
rillonita 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 alquilaril-poliglicólico, 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 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 brotadura 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.

5 Ensayo de pre-brotadura

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

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

10 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.

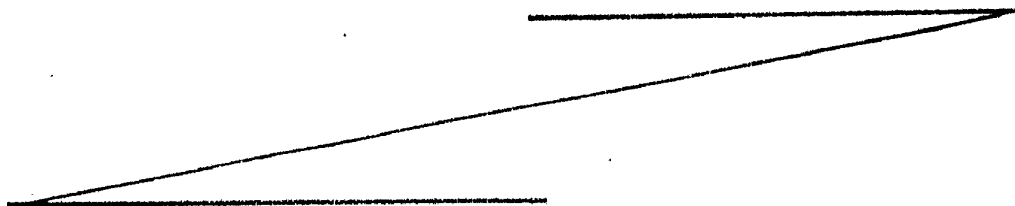
15 Semillas de las plantas de ensayo son sembradas en una tierra normal, y al cabo de 24 horas, son regadas con la preparación de sustancia activa, manteniéndose convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de superficie. La concentración de la sustancia activa en la preparación no es de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

20 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.

25 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-tilium	Stellaria	Galin-soga	Matri-caria	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	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.- compárese: Lista de sustancias activas Ho ja 10.

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
(1)	5	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	80	100	100	100	100
	1,25	100	80	100	80	100	100
(2)	5	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	100	100	100	100	100
	1,25	100	100	100	90	100	100
(3)	5	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	100	100	100	100	100
	1,25	100	100	100	80	100	100
(4)	5	80	80	100	100	100	100
	2,5	60	80	90	100	100	100
	1,25	60	60	90	80	80	90
(5)	5	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	80	80	80	100	100
	1,25	90	60	80	80	90	100
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

* Sustancia activa No.-- compárese: Lista de sustancias activas Ho ja 10.

Matri- caria	Poly- go- num	algodón	trigo	maíz
-----------------	---------------------	---------	-------	------

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

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

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

100	100	0	60	0
100	100	0	40	0
90	100	0	30	0

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

80	90	40	60	60
80	60	20	40	40
60	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.

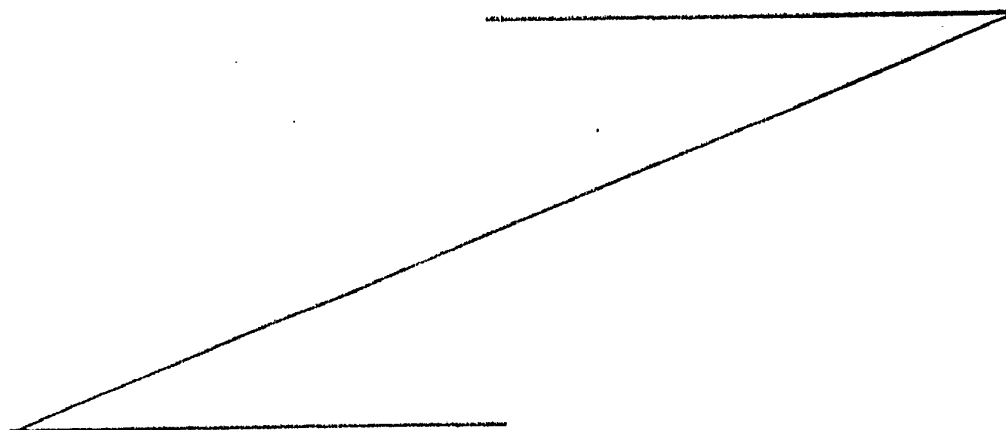
10 La preparación de sustancia activa es rociada sobre las plantas de ensayo de una altura de 5 a 15 cm, de tal modo que llegan a ser aplicadas por unidad de superficie las cantidades de sustancia activa indicadas en la tabla.

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	Marrubium	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 10

T A B L A B.

Ensayo de post-brotadura

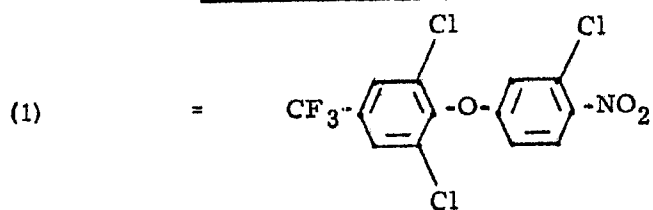
Sustancia activa No. *	cantidad de sust. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Matricaria
(1)	1	100	100	90	100	100	100	100
	0,5	90	100	80	100	100	100	80
(2)	1	100	100	100	100	100	100	100
	0,5	100	100	100	100	100	100	100
(3)	1	100	100	100	100	90	100	100
	0,5	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 10

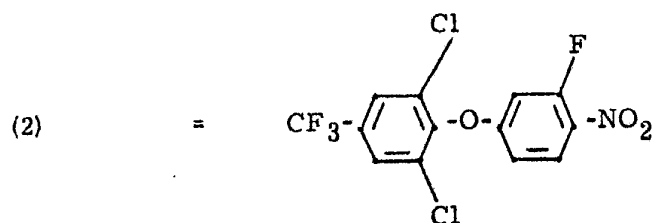
Matri- caria	Avena fatua	algodón	trigo	zanahorias
100	100	100	100	0
80	100	100	100	0
100	100	100	100	0
100	100	100	100	0
100	100	100	100	0
90	100	100	100	0
100	100	100	100	0
100	80	100	80	0
100	100	80	100	0
100	90	80	90	0
20	60	100	20	0
20	60	80	20	0

Lista de sustancias activas

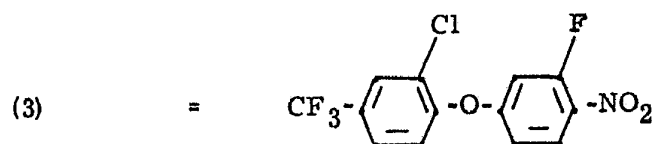
5



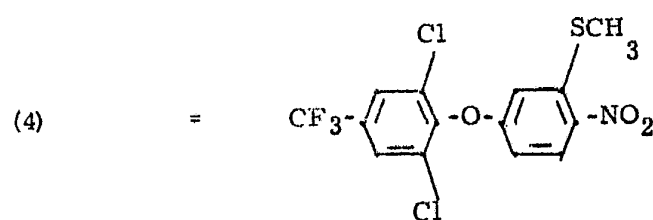
10



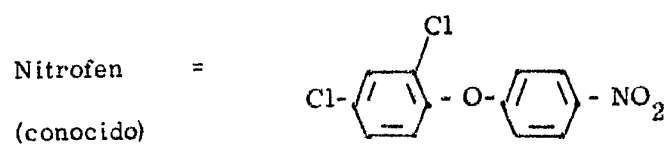
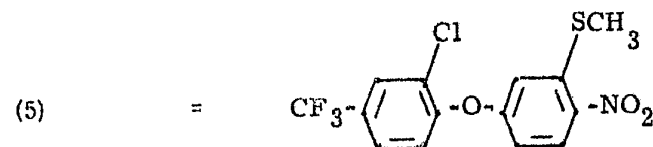
15



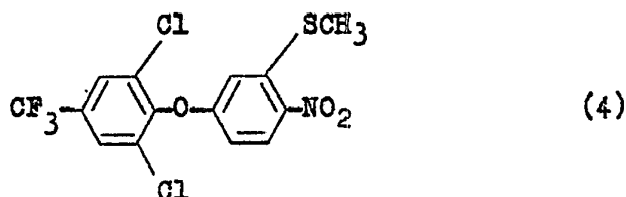
20



25

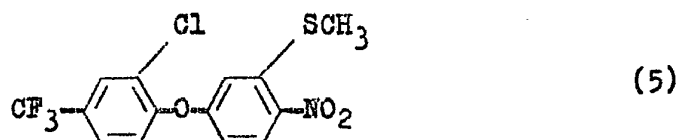


30

Ejemplo 1.

10 Se disuelven 23 g (0,0635 moles) de éter 2,6-dicloro-3'-fluor-4-trifluormetil-4'-nitro-difenílico en 100 ml de acetonitrilo y se mezcla la solución con 4,45 g (0,0635 moles) de metilmercaptido de sodio. Después del decrecimiento de la reacción exotérmica, se calienta la mezcla de reacción durante 4 horas a 80°C. Después del enfriamiento, se vierte sobre agua, precipitándose el producto de reacción en estado sólido. Se lo

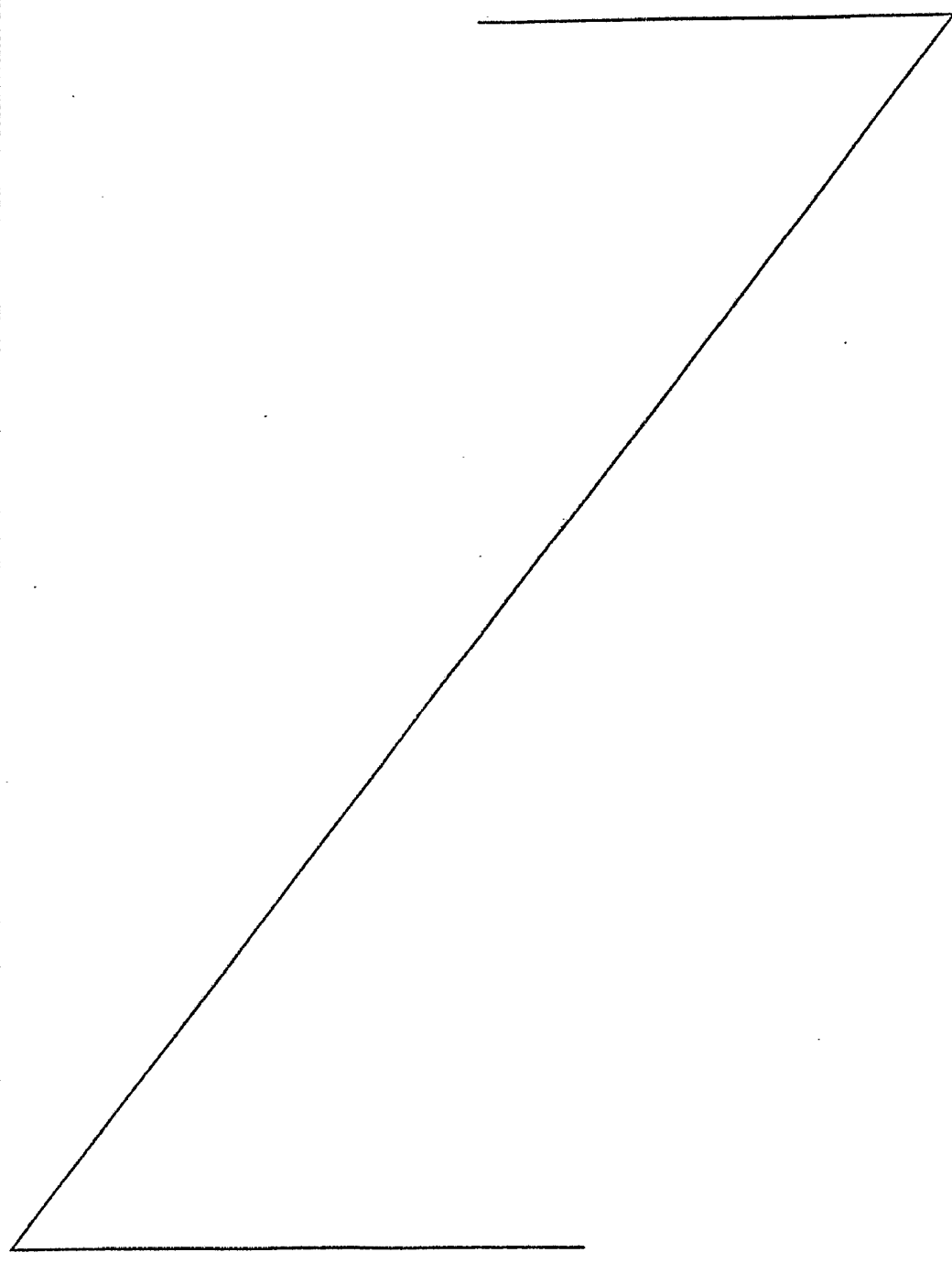
15 separa por filtración, se la seca y se lo recristaliza en acetonitrilo. Se obtienen 6,5 g (26 % de la teoría) de éter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-4'-nitro-3'-metiltio-difenílico del P.f. = 135°C.

Ejemplo 2.

25 Análogamente al Ejemplo 1, se preparó éter 2-cloro-4-trifluormetil-4'-nitro-3'-metiltio-difenílico, por reacción de éter 2-cloro-3'-fluor-4-trifluormetil-4'-nitro-difenílico con metilmercaptido de sodio; P.f. = 95°C (recristalizado en etanol).

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

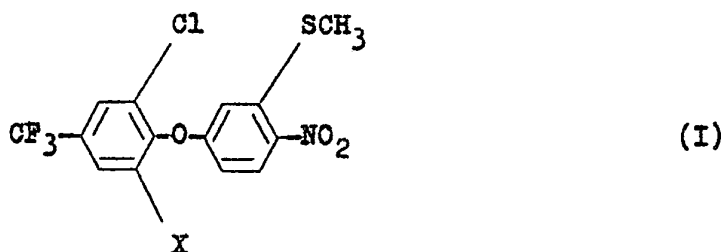
asi como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

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

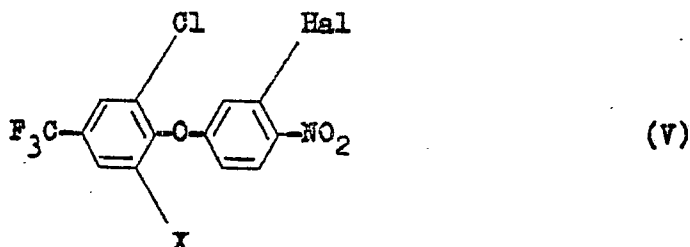
5



10

en la que X es hidrógeno y cloro; caracterizado porque éteres difenílicos de la fórmula

15



20

en la cual X tiene el significado arriba indicado y Hal representa halógeno, se hacen reaccionar con metilmercaptidos, en presencia de diluyentes, a temperaturas entre 10 y 120°C.

2ª.- 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 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 16 JUN. 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

HUMEZ ASEBA Y NISPEI
Firmador L. Gasta Fernández