



ESPAÑA

10	ES	11	NUMER	10	A1
		21	448924		
		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 1976		ALEMANIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO7C/A01N		427.897

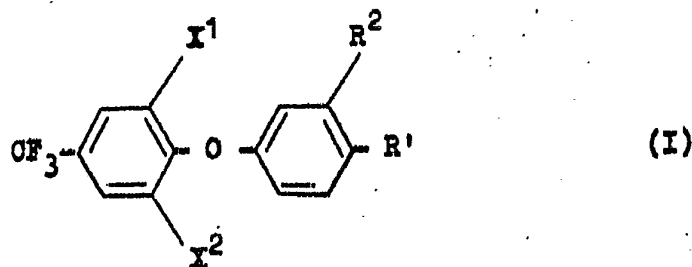
54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ETHERES 4-TRIFLUORMETIL-DIFENILICOS HALOGENADOS.

71	SOLICITANTE (ES)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana. 28 MAR. 1977
72	INVENTOR (ES)
	Dr. Lothar Rohe., Dr. Jürgen Schram., Dr. Erich Klauke., Dr. Ludwig Eue., Dr. Robert Rudolf
73	TITULAR (ES)
74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO

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

5 Ya se dió a conocer que para combatir malezas 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 República Federal Alemana No. 1.912.000) y además el éter 2,4-dicloro-4'-nitrodifenílico (compárese: Patente norteamericana No. 3.080.225); el compuesto ultimamente mencionado es un preparado corriente en el comercio conocido bajo el nombre común "Nitrofen". Sin embargo, particularmente en bajas cantidades y concentraciones de aplicación, las precitadas sustancias activas 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 de eleocharis, tales como por ejemplo, Eleocharis palustris.

15 Ahora se ha encontrado que tienen fuertes propiedades herbicidas los éteres 4-trifluorometil-difenílicos halogenados de la fórmula

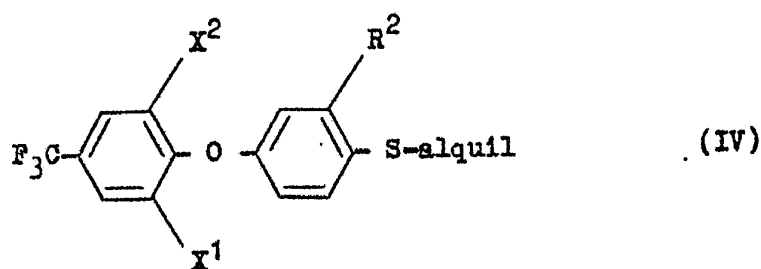


en la que R' es alquilsulfinilo ó alquilsulfonilo, cada uno con hasta 4 átomos de carbono, R² es hidrógeno y metilo, X¹ es halógeno y X² es hidrógeno y halógeno.

30 Además, se ha encontrado que se obtienen los éteres

4-trifluormetil-difenílicos halogenados de la fórmula I, si éstos
teres difenílicos de fórmula

5



10

en la cual X^1 , X^2 y R^2 tienen los significados definidos con
referencia a la fórmula I, se someten a la oxidación con peróxido
de hidrógeno en solución ácida o alcalina.

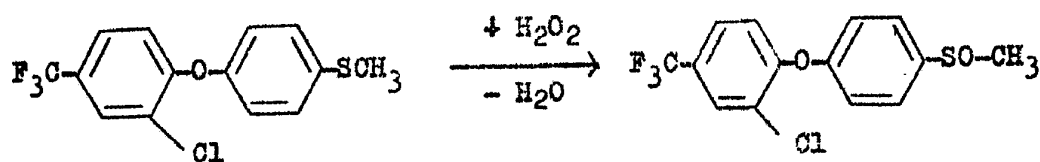
15

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

20

Para el procedimiento de la invención, a título de ejemplo, sea indicada la siguiente reacción:

25



Las sustancias activas según el invento tienen excelentes propiedades herbicidas y, por esto, pueden ser empleadas para combatir malezas.

30

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 (5 (*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 10 en distinta forma, de modo que pueden ser empleadas como herbicidas selectivos. Muestran ventajas particulares como herbicidas selectivos en cultivos de algodón, maíz, arroz, canahorias y cereales. En mayores concentraciones pueden ser aplicadas también como agentes para la destrucción total de malezas (aproximadamente 10 a 20 kg/ha). 15

Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. 20 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 presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, vale decir emulsionantes y/o 25 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, 30 hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados.

5 rados, 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, 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, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

25 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.

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

nes 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, se demostrará ahora en 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.

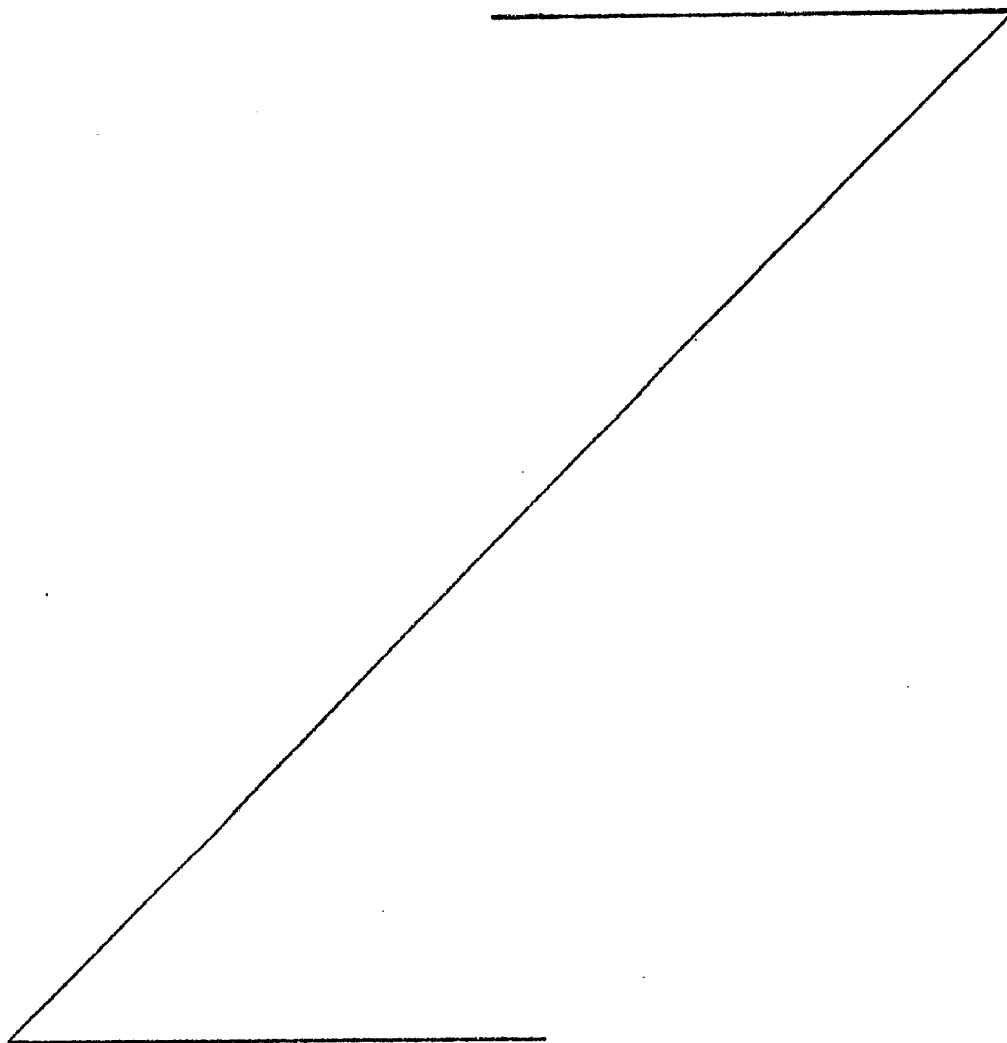
Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

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

5 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 No. ⑥	cantidad de subst. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Lolium	Stellaria	Galinsoga	Matri-caria	Polygono-num	algodón	trigo	maíz
(1)	5	100	80	100	80	100	100	80	0	0	0
	2,5	100	80	100	80	100	100	80	0	0	0
	1,25	100	60	80	60	80	100	60	0	0	0
(2)	5	100	90	100	100	100	100	80	20	60	20
	2,5	90	70	90	100	90	100	80	0	40	0
	1,25	90	60	80	100	80	100	60	0	20	0
(4)	5	100	100	100	100	100	100	100	0	20	0
	2,5	100	100	100	80	100	100	100	0	0	0
	1,25	100	80	80	60	80	80	100	0	0	0
(5)	5	100	100	100	100	100	100	100	20	60	20
	2,5	100	100	90	100	100	100	90	0	60	0
	1,25	100	80	80	100	100	100	90	0	20	0
VM-1	5	100	60	100	20	90	80	90	40	60	60
Nitrofen (conocido)	2,5	100	40	90	0	80	80	60	20	40	40
	1,25	100	20	80	0	60	60	40	0	20	40
VM-2 (conocido)	5	60	20	20	20	40	40	20	20	0	20
	2,5	60	0	0	20	20	0	0	0	0	0
VM-3 (conocido)	5	40	20	20	60	40	40	0	0	20	0
	2,5	20	20	20	40	40	20	0	0	0	0

⑥ Substancia activa No. - compárese: Lista de substancias activas Hojas 10 y 11.

T A B L A

Ensayo de pre-brotadura

Substancia activa No. ⊕	cantidad de subst. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Lolium	Stellaria	Galinsoga	Matri-caria	Polygo-num
(1)	5	100	80	100	80	100	100	80
	2,5	100	80	100	80	100	100	80
	1,25	100	60	80	60	80	100	60
(2)	5	100	90	100	100	100	100	80
	2,5	90	70	90	100	90	100	80
	1,25	90	60	80	100	80	100	60
(4)	5	100	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	100	100	80	100	100	100
	1,25	100	80	80	60	80	80	100
(5)	5	100	100	100	100	100	100	100
	2,5	100	100	90	100	100	100	90
	1,25	100	80	80	100	100	100	90
VM-1	5	100	60	100	20	90	80	90
Nitrofen (conocido)	2,5	100	40	90	0	80	80	60
	1,25	100	20	80	0	60	60	40
VM-2 (conocido)	5	60	20	20	20	40	40	20
	2,5	60	0	0	20	20	0	0
VM-3 (conocido)	5	40	20	20	60	40	40	0
	2,5	20	20	20	40	40	20	0

⊕ Substancia activa No. -compárese: Lista de substancias activas Hojas 10 y 11.

Polygo- algodón trigo maíz
num

80	0	0	0
80	0	0	0
60	0	0	0
80	20	60	20
80	0	40	0
60	0	20	0
100	0	20	0
100	0	0	0
100	0	0	0
100	20	60	20
90	0	60	0
90	0	20	0
90	40	60	60
60	20	40	40
40	0	20	40
20	20	0	20
0	0	0	0
0	0	20	0
0	0	0	0

Ejemplo B.

Ensayo de post-brotadura.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona.

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

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.

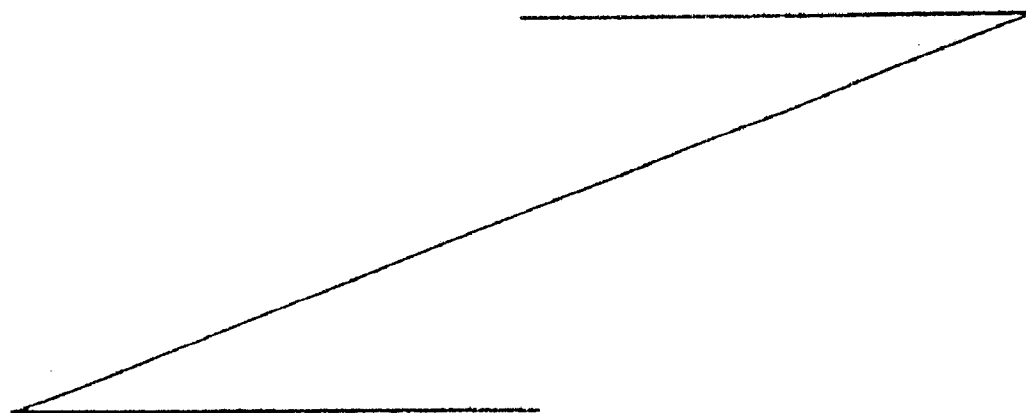
10 La preparación de sustancia activa es rociada sobre las plantas de ensayo que tienen una altura de 5 a 15 cm, de tal modo que llegan a aplicarse por unidad de superficie las cantidades de sustancia activa indicadas en la tabla.

15 Según la concentración del líquido de rociada, la cantidad de aplicación de agua es de entre 1000 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:

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 No. ⑥	gasto de substancia activa kg/ha	Echino-chloa	Cheno-podium	Sina-pis	Galin-soga	Urúca	algodón	trigo	zanahorias
(2)	1 0,5	90 70	80 60	90 80	100 90	100 100	80 60	20 0	0 0
(3)	1 0,5	100 90	90 80	90 80	90 80	100 100	0 0	20 0	0 0
(5)	1 0,5	100 80	90 80	90 80	90 70	100 100	20 0	20 0	0 0
Nitrofen (conocido)	1 0,5	80 60	60 60	20 0	20 20	100 100	100 80	20 20	0 0
VM-2 (conocido)	1 0,5	20 20	20 0	40 20	40 20	80 80	40 40	20 0	0 0
VM-3 (conocido)	1 0,5	0 0	20 0	20 0	40 0	40 20	20 0	20 0	0 0

⑥ Substancia activa No. - compárese: Lista de substancias activas Hojas 10 y 11.

T A B L A B.

Ensayo de post-brotadura

Substancia activa No. ⊕	gasto de substancia activa kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga	Urtica	algodón	trigo
(2)	1	90	80	90	100	100	80	20
	0,5	70	60	80	90	100	60	0
(3)	1	100	90	90	90	100	0	20
	0,5	90	80	80	80	100	0	0
(5)	1	100	90	90	90	100	20	20
	0,5	80	80	80	70	100	0	0
Nitrofen (conocido)	1	80	60	20	20	100	100	20
	0,5	60	60	0	20	100	80	20
VM-2 (conocido)	1	20	20	40	40	80	40	20
	0,5	20	0	20	20	80	40	0
VM-3 (conocido)	1	0	20	20	40	40	20	20
	0,5	0	0	0	0	20	0	0

⊕ Substancia activa No. - compárese: Lista de substancias activas Hojas 10 y 11.

trigo zanahorias

20 0
0 0

20 0
0 0

20 0
0 0

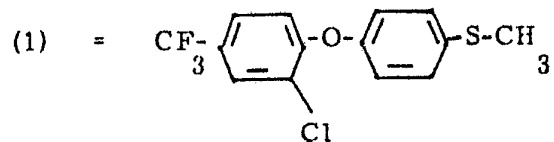
20 0
20 0

20 0
0 0

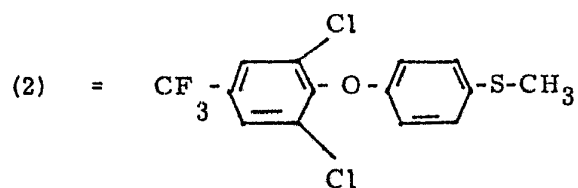
20 0
0 0

Lista de Substancias Activas

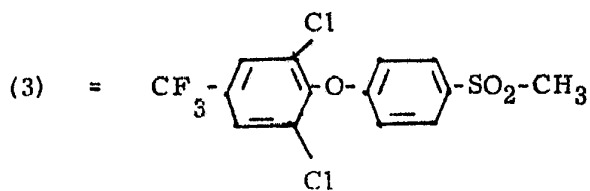
5



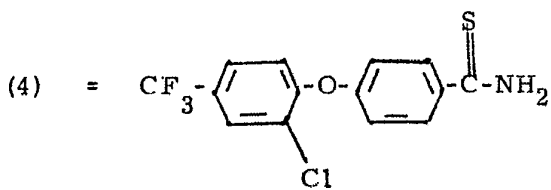
10



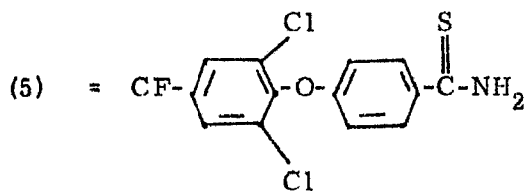
15



20



25

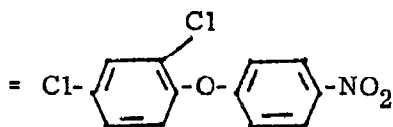


30

Lista de Sustancias Activas (continuación)

5

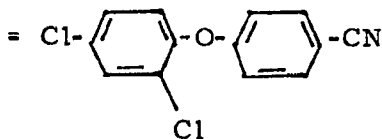
VM-1
(Nitrofen)



(conocido)

10

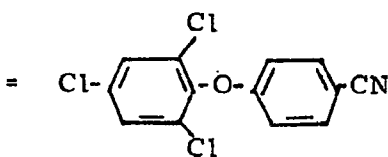
VM-2



(conocido)

15

VM-3



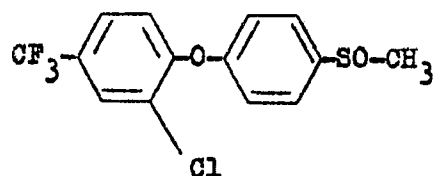
(conocido)

20

Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1

25



(7)

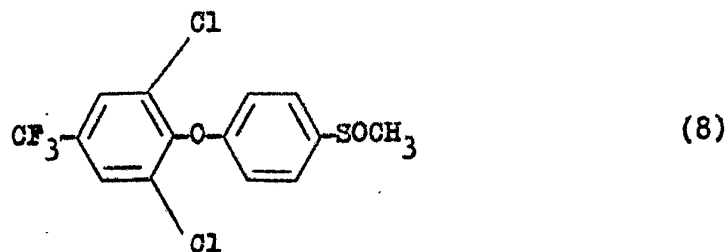
30

Se disuelven 10 g (0,029 moles) de éter 2-cloro-4'-nitrofenilo-4-trifluorometil-difenílico en 100 ml de tolueno y se mezcla la solución con una mezcla consistente en 1,5 ml de metanol, 1,5 ml de agua, 4,35 g (0,038 moles) de peróxido de hidrógeno y

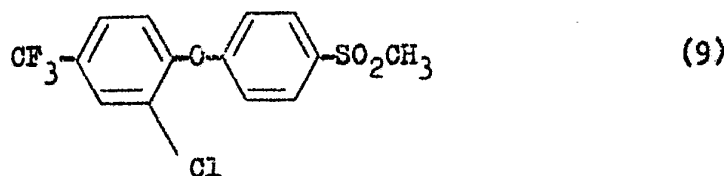
2 gotas de ácido sulfúrico concentrado y se calienta durante 5 horas a 50°C. Después del enfriamiento (sobre hielo), se separa por filtración el precipitado formado y se lo recristaliza en una mezcla de etanol y agua. Se obtienen 10 g de éter 2-cloro-4'-metilsulfinil-4-trifluorometil-difenílico del P.f. = 50°C, que son 99 % de la teoría.

Ejemplo 2

Análogamente al Ejemplo 1, se preparó éter 2,6-dicloro-4-trifluorometil-4'-metilsulfinil-difenílico, del P.f. = 134°C (en etanol).



Ejemplo 3

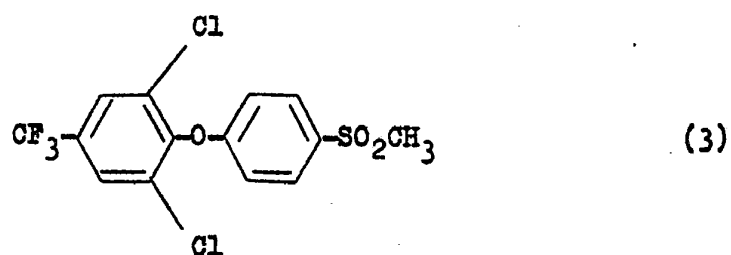


Se disuelven 10 g (0,031 moles) de éter 2-cloro-4'-metiltio-4-trifluorometil-difenílico en 100 ml de etanol y se mezcla la solución con 11,5 g (0,1 mol) de peróxido de hidrógeno al 30 % y con 1 ml de lejía de sosa cáustica 6-normal. Se mantiene esta mezcla de reacción durante 3 horas a 60°C. Después del enfriamiento mediante agua helada, se separa por filtración el precipitado formado y se lo redissuelve en una mezcla de etanol y agua. Se obtienen 9,9 g (99 % de la teoría) de éter 2-clo

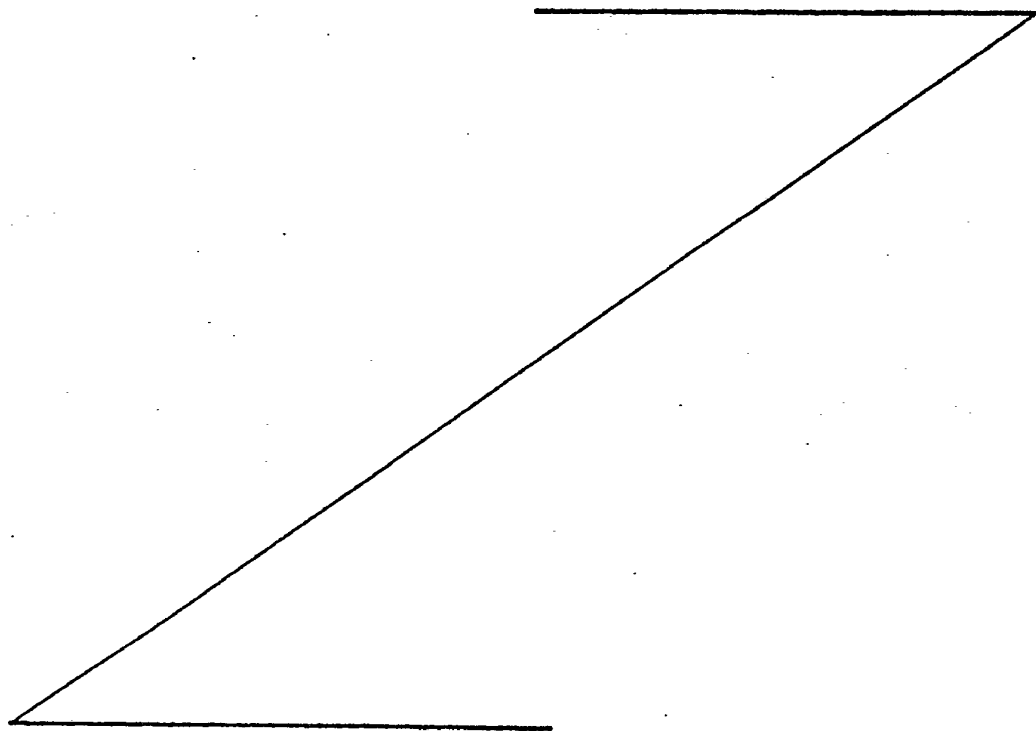
ro-4'-metilsulfonil-4-trifluormetil-difenílico del P.f. = 44°C.

Ejemplo 4

5 Análogamente al Ejemplo 3, se prepara éter 2,6-dicloro-4-trifluormetil-4'-metilsulfonil-difenílico, P.f. = 153°C (en etanol)



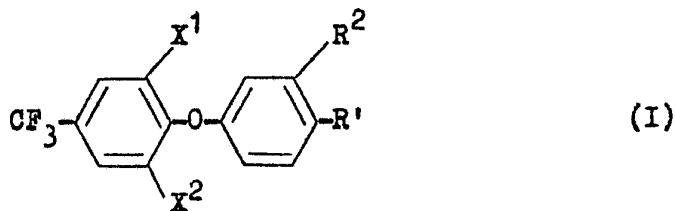
15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental



REIVINDICACIONES

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

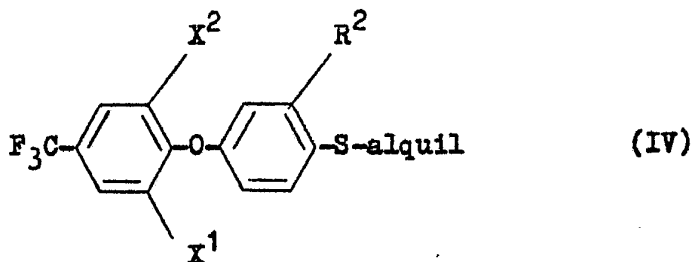
5



10

en la que R¹ es alquilsulfinilo ó alquilsulfonilo, cada uno con hasta 4 átomos de carbono, R² es hidrógeno y metilo, X¹ es halógeno y X² es hidrógeno y halógeno; caracterizado porque difenil éteres de fórmula

15



20

donde X¹, X² y R² se definen como antes, se oxidan con peróxido de hidrógeno en solución ácida o alcalina, en caso dado en presencia de un diluyente adicional a temperaturas entre 10^o y 100^oC.

25

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

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

Madrid 1^o JUN. 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
C. E. Estrada, L. Costa Fernández