

AÑO 1959

Expediente núm. _____

248820
248820



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por VEINTE años, en España

a favor de

HOOKER CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad

norteamericana domiciliado en Niagara Falls, Nueva York,
Estados Unidos de América.

por:

UN PROCEDIMIENTO DE HACER ACIDO 2,3,6-TRICLOROPENILACETICO

Nº 14474

Agente Sr. ELZABURU

30 MAY. 1959

24 8820

P.- 18.118.-
Rec 4.2-292 and 5710.



248820

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HOOKER CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Niagara Falls, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE HACER ACIDO 2,3,6-TRICLOROFENILACETICO".

Esta invención se refiere a composiciones de materia conocidas como ácidos fenilacéticos clorados en el núcleo.

La presente invención se basa en el concepto de un isómero de posición específico de dicha clases de sustancias, identificado por su estructura molecular como ácido 2,3,6-tricloro-
5 fenilacético. Este concepto incluye también ciertos derivados del isómeros que tienen la estructura molecular anterior, es decir los esteres, amidas, sales y cloruros de ácido del ácido
2,3,6-triclorofenilacético. El ácido y sus derivados tienen pro-
10 piedades únicas como reguladores del desarrollo vegetal y herbicidas que no pueden predecirse lógicamente por las propiedades herbicidas establecidas de los isómeros conocidos de su cla-

24 8820



se. El uso de estos compuestos se mencionará con la denominación de "herbicida" en toda esta solicitud. Sin embargo, este término abarcará a la vez un efecto regulador del desarrollo sobre las plantas y un efecto mortífero.

5 El ácido puede prepararse de la siguiente manera:

Brimelow y col., JCS, 1951, 1208 describen la preparación de 2,3,6-triclorotolueno. Se coloca una cantidad de esta sustancia en una vasija de cloración corriente y se hace pasar cloro elemental por el clorotolueno bajo la influencia de una lámpara de vapor de mercurio de 250 vatios para producir la cloración en la cadena lateral, mientras se mantiene la mezcla reaccionante a una temperatura comprendida entre unos 90° y unos 130° centígrados. Cuando se han introducido aproximadamente 70 a 80 moles % de la cantidad de cloro teóricamente necesaria para producir la monocloración en la cadena lateral, se interrumpe el paso del cloro y se fracciona el producto de reacción para extraer el cloruro de 2,3,6-triclorobencilo así producido.

15 Sobre una solución de 37,5 partes de cianuro sódico en 40 partes de agua y 150 partes de alcohol etílico a reflujo se añaden lentamente 138 partes de cloruro de 2,3,6-triclorobencilo. Después de calentar a reflujo durante 4 y 1/2 horas, se filtra la mezcla, se evapora para eliminar el alcohol y los sólidos residuales se recristalizan varias veces de metanol acuoso. El producto es un sólido cristalino incoloro que funde a 58,9°C. 25 y que se identifica como cianuro de 2,3,6-triclorobencilo. El rendimiento en las condiciones arriba descritas fué de 70 %.

Se calientan 588 partes de dicho cianuro, durante una hora, con 1.816 partes de ácido sulfúrico acuoso de 65 %, a la temperatura de reflujo. La mezcla de reacción se enfría luego a la 30 temperatura ambiente, se decanta el ácido acuoso y el producto

24 8820



de reacción se lava con agua. Después de secar al aire, el producto se recristaliza de benceno. El rendimiento es de 363 partes de ácido 2,3,6-triclorofenilacético. El punto de fusión del sólido cristalino incoloro puro es 161° C. La estructura del compuesto se confirma oxidando con ácido nítrico, que produce el ácido 2,3,6-triclorobenzoico conocido.

Una formulación del ácido que da un aceite emulsificable que puede emulsionarse con agua en cualquier proporción es:

1 parte de ácido 2,3,6-triclorofenilacético

6,7 partes de xileno (como portador)

1,7 partes de Atlox 3335 (que es un polioxietileno eter, emulsificador comercial)

En muchos casos, interesa desde un punto de vista industrial matar y prevenir la germinación de vegetación indeseable, dejando el terreno desnudo de vegetación durante periodos de tiempo prolongados. Por razones económicas, sería conveniente que un producto químico destinado a satisfacer estas necesidades fuese altamente activo sobre una gran variedad tanto de hierbas de hoja ancha como de maleza, resistente al ataque por los microorganismos del suelo y que no fuese muy volátil ni tampoco fácilmente arrastrable del suelo por la acción del agua.

La aplicación de ácido 2,3,6-triclorofenilacético es útil en este aspecto y a dosis convenientes no previene el desarrollo concurrente o subsiguiente de algunas especies de cosechas, tales como maiz, espárragos, lino y zanahorias.

Sin embargo, su empleo como herbicida es particularmente útil en lugares donde conviene que no haya desarrollo de plantas, tal como por ejemplo a lo largo de la "servidumbre de paso" de los ferrocarriles, vallas de protección de autopistas, campos de golf y tuberías, etc. El compuesto ácido 2,3,6-triclorofenil-

248820



acético posee propiedades especiales como herbicida útil en este aspecto, siendo fundamental la estructura física particular que corresponde a las posiciones 2,3,6-

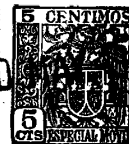
Algunos herbicidas conocidos tales como ácido 2,4-diclorofenoxiacético y CIPC, o sea, el carbamato de isopropil N-(3-clorofenilo) se han utilizado en lugares donde se quiere combatir el crecimiento vegetal. El ácido 2,4-diclorofenoxiacético tiene el inconveniente de que su actividad en el suelo dura poco y de que es relativamente poco activo sobre las hierbas. El CIPC es indeseable a causa de que su actividad es inadecuada sobre la vegetación de hoja ancha y de que su actividad dura poco.

Se han hecho algunos intentos para utilizar isómeros de ácido triclorofenilacético como herbicidas útiles. Hemos encontrado, a diferencia de lo que se conocía hasta ahora en esta técnica, que el isómero en las posiciones 2,3,6- es el único que tiene una actividad importante. Los ensayos comparativos del isómero 2,3,6, con los isómeros 2,4, 5 y 2,4,6, han dado los siguientes resultados:

	Isómero 2,4,5			Isómero 2,4,6			Isómero 2,3,6		
20									
	Cantidades en kg. por cada 40,47 áreas								
	0,45	1,36	2,72	0,45	1,36	2,72	0,45	1,36	2,72
	Control % de hierba anual								
	0	0	0	0	0	0	93	98	100
25	Control % de hoja ancha								
	0	0	0	0	0	0	100	100	100

Los ensayos realizados según se ha explicado arriba indican que los isómeros 2,4,5 y 2,4,6 del ácido triclorofenilacético no producen efecto herbicida sobre las malas hierbas indeseables por encima de lo indicado, mientras que el isómero 2,3,6, cuando se aplica en una cantidad de 0,45 kg. por cada 40,47 áreas, destru-

24 8820



ye el 93 % de las hierbas anuales y el 100 % de las malas hierbas de tipo de hoja ancha. Cuando se aplica en una cantidad de 1,36 kg. por cada 40,47 áreas, se destruye el 98 % de las hierbas anuales y el 100 % de las de hoja ancha. Cuando se utilizan 2,72 kg. por cada 40,47 áreas, resulta una destrucción completa tanto de las hierbas anuales como de la maleza de hoja ancha. La "hierba azul" (genero *Poa*) y algunas otras hierbas perennes muy convenientes son completamente resistentes, tolerando hasta 9,07 kg. por cada 40,47 áreas sin efecto. Hay que sobrentender que estas cantidades se dan solo a título ilustrativo y no limitativo. Las cantidades del compuesto que deben aplicarse variarán según sean las condiciones existentes en el momento de aplicación, tal como la temperatura, el estado del suelo (húmedo o seco), el tipo de maleza que hay que destruir, etc.

Por ejemplo, para combatir el crecimiento de maleza de hoja ancha, es suficiente 0,23 kg. por cada 40,47 áreas, mientras que se necesitan 0,45 kg. por cada 40,47 áreas para lograr los resultados más favorables en el control del desarrollo de hoja estrecha anual. Asimismo, se requeriría una cantidad mayor para maleza perenne de raíz profunda, tal como la enredadera, en particular, mientras que se necesitaría una cantidad menor para vegetación menos densa. Se comprenderá lógicamente por los expertos en esta técnica, deducido de la explicación anterior, que la dosis de aplicación variará según sea el tipo particular de maleza, los tipos de suelo, las condiciones atmosférica y otros factores y condiciones presentes en el momento de aplicación.

Otra ventaja particular que resulta del uso del isómero 2,3,6- como herbicida es su efecto residual en el control de emergencia de malas hierbas. No solamente combate la maleza presente en el momento de aplicación, sino que tiene un elevado efecto re-

24 8820



sidual en el control de emergencia de maleza del suelo durante períodos considerables de tiempo que alcanzan hasta 2 años después de la aplicación, según sean las dosis de la misma.

Los esteres del ácido 2,3,6-triclorofenilacético son tan
5 activos como el ácido, con la ventaja adicional de la facilidad de formulación con disolventes orgánicos, tales como nafta de petróleo, queroseno, tolueno y análogos o como emulsiones de dichas disoluciones con agua. Entre estos esteres figuran los de metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo,
10 nonilo, decilo, dodecilo y laurilo (es decir, esteres derivados de alcanoles) así como alilo, oleilo y linoleilo (es decir, esteres derivados de alquenoles), e igualmente B-cloroetilo, B,B,B,-tricloroetilo y 2-cloroalilo (es decir esteres de alcanoles y alquenoles clorados), y bencilo y otros alcanoles aril-
15 sustituidos. Algunos de los esteres poseen ventajas adicionales como se verá con más detalle en la discusión que sigue.

Hemos descubierto que los esteres de ácido 2,3,6-triclorofenil-acético con alcoholes alifáticos que tienen por lo menos un heteroátomo en la cadena entre dos átomos de carbono o entre
20 átomos de carbono e hidrógeno, tienen la ventaja de una gran actividad pre-emergencia al lado de baja volatilidad. Son convenientes los esteres de ácido 2,3,6-triclorofenilacético con metoxietanol, etoxietanol, butoxietanol u otros alcoxietanoles, incluyendo los alcoholes que se conocen colectivamente
25 en el comercio con el nombre de Cellosolves; metoxipropanol, etoxipropanol, butoxipropanol y otros alcoxipropanoles; metoxietoxietanol, etoxietoxietanol, butoxietoxietanol u otros alcoxialco-
30 rialcoholes, incluyendo los alcoholes que se conocen en el comercio con el nombre de carbitoles; butoxietoxipropanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, in-

- 6 -

248820



cluyendo los alcoholes conocidos en el comercio como Carbowaxes, y los monoalquiléteres de los mismos; propilenoglicol, polimetilenoglicol, glicerol, sorbitol, manitol y otros polihidroxicarboles. El enlace éter puede ser sustituido por un enlace tie
5 o un enlace amino reteniendo algunas de las ventajas del éter-alcohol correspondiente. Así, por ejemplo, el alcohol puede ser tiodietanol, tiodipropanol, metilmercaptoetanol, mercaptoetanol, trietanolamina, dimetilaminoetanol, dimetilaminopropanol y otros aminoalcoholes.

10 Pueden utilizarse también alcoholes cicloalifáticos, tales como alcohol tetrahidrofurfurílico, que tengan heteroátomos en el anillo o en las cadenas laterales.

Estos esteres son también más solubles en agua que los alquilesteres sencillos no-volátiles, siendo esto una ventaja im-
15 portante en el tratamiento de plantas perennes de raíz profunda. Sin embargo, no son tan solubles como para que puedan ser arrastrados del suelo rápidamente por el agua. Las solubilidades en agua a 25°C. para algunos compuestos representativos de la serie 2,3,6-triclorofenilacético son las siguientes:

20	Acido libre	9,16 gr./l.
	Ester metílico	0,079 gr./l.
	Ester isobutílico	0,0064 gr./l.
	Ester 2-etilhexílico	0,0031 gr./l.
	Ester butil-Cellosolve	0,12 gr./l.
25	Ester "Carbowax-1500" *	miscible sin límite

* polietilenoglicol comercial.

Hemos descubierto también que los esteres del ácido 2,3,6-triclorofenilacético con fenol y fenoles sustituidos tienen ciertas ventajas importantes sobre los esteres del ácido 2,3,6-tri-
30 clorofenilacético con alcoholes alifáticos, en lo que se refiere a una elevada actividad herbicida y a la persistencia en el suelo. Estos esteres abarcan los del ácido 2,3,6-triclorofenilacético con fenol, cresoles, xilenoles u otros alquilfenoles, fe-

24 8820



noles clorados, fenoles nitrados, naftoles, dihidroxibencenos, ácido salicílico, salicilatos e hidroxibifenilos. Estos compuestos se dan solo de modo ilustrativo y no limitativo de estos ester-
5 arilo de manera que el fenol obtenido por hidrólisis del ester 2,3,6-triclorofenilo en el suelo o en el tejido vegetal tendrá una fitotoxicidad importante que contribuirá junto con la unidad de ácido 2,3,6-triclorofenilacético al control resultante de la maleza.

10 En aplicaciones de pre-emergencia, las sales acuosolubles de ácido 2,3,6-triclorofenilacético y los haluros de ácido de este ácido se han encontrado que no pueden distinguirse esencialmente del ácido libre en cuanto a su actividad. La ventaja más notable de las sales acuosolubles (por ejemplo la de sodio y la
15 de dimetilamonio) es la facilidad y economía de sus formulaciones en medio acuoso. Las sales menos solubles en agua tales como las de los metales distintos de los alcalinos, han demostrado mayor resistencia al arrastre por lixiviación.

Hemos descubierto también propiedades ventajosas de las
20 2,3,6-triclorofenilacetamidas, como herbicidas para casos de aplicación especial.

Las amidas del ácido 2,3,6-triclorofenilacético son menos perjudiciales que el ácido o que sus esterres para las plantas, cuando éstas se someten a la acción de los compuestos por apli-
25 cación foliar. Esto se supone que resulta en parte por la mayor polaridad y la menor lipofilidad de las amidas con relación al ácido o a sus esterres, pero en esta diferencia también pueden desempeñar un papel los factores bioquímicos complejos. Desde un punto de vista práctico, esta característica de las amidas se
30 ha encontrado que permite emplear 2,3,6-triclorofenilacetamidas

- 8 -

24 8820



para control de pre-emergencia de maleza, tal como por ejemplo en el cesped, en la proximidad de arbustos ornamentales, árboles, cosechas fijas u otras plantas valiosas, sin daño para las hojas de estas plantas. Esta característica valiosa de las amidas se refuerza además por su pequeña volatilidad. Hemos encontrado también que estas amidas son más resistentes que el ácido frente al arrastre del suelo por la acción del agua. Tampoco difunden hacia dentro del suelo con tanta rapidez como el ácido. Por consiguiente, son particularmente convenientes para esterilización del suelo a largo plazo, especialmente cuando el área tratada tiene que quedar netamente delimitada.

Estos derivados explicados arriba y las sales y el ácido son efectivos en general cuando se aplican en cantidades de 0,23 kg. por cada 40,47 áreas o más, y para mayor facilidad de aplicación, puede utilizarse cualquier diluyente clásico tal como arcilla, harina de madera, tierra de batan, harina de soja, o un portador líquido tal como agua, xileno, queroseno, alcoholes y cetonas u otros, según sean las características de solubilidad del compuesto, las exigencias económicas y las de distribución. Las formulaciones pueden contener agentes emulsificantes tal como lauratos de sorbital, agentes humectantes, tales como alquilarilsulfonato sódico, alquilsulfonato sódico, y alquilsulfato sódico, y portadores de acuerdo con las prácticas ya acreditadas en la técnica de los herbicidas. Las combinaciones de este herbicida con otros herbicidas o composiciones conocidas para controlar el desarrollo de vegetación y plantas, con el fin de conseguir combinaciones y propiedades convenientes están comprendidas dentro del espíritu de esta invención. Los compuestos de esta invención pueden utilizarse ventajosamente en mezclas con otros compuestos capaces de producir una destrucción rápida con-

248820

30 MAR



veniente de las plantas o de la vegetación.

Son convenientes las combinaciones de herbicidas de post-emergencia, de acción rápida, con el ácido 2,3,6-triclorofenilacético y sus derivados, sirviendo los primeros para producir la muerte inmediata de la maleza pre-existente y el último para evitar un nuevo desarrollo. Estos herbicidas de post-emergencia, de acción rápida, ya conocidos, tales como clorato sódico, clorato-borato sódico, tricloroacetato sódico, 2,2-dicloropropionato sódico, 2,4-D, 2,4,5-T, ácido 2-(2,4-di-clorofenoxi)propiónico, ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)propiónico, aminotriazol, aceites de petróleo aromáticos, hexacloroacetona y cotaclorociclohexenona son útiles en este tipo de combinación. Esta lista no tiene carácter limitativo. Para la esterilización total del suelo, son particularmente ventajosas las combinaciones de ácido 2,3,6-triclorofenilacético y sus derivados con herbicidas efectivos sobre hierbas perennes. Entre tales herbicidas conocidos figuran: p-clorofenil dimetilurea, (3,4-diclorofenil) dimetil urea, 2,4-di (etilamino)-6-clorotriazina (sim.), clorato sódico, tricloroacetato sódico, ésteres del ácido tricloroacético, 2,2,-dicloropropionato sódico y ésteres del ácido 2,2-dicloropropiónico. Esta lista no tiene carácter limitativo en cuanto a las combinaciones posibles sino que es simplemente ilustrativa de algunas de las combinaciones convenientes.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la preparación de varios derivados de este ácido.

Derivados de ácido 2,3,6-triclorofenilacético

Ejemplo I - Preparación del cloruro de ácido

Se calientan diez partes en peso de ácido 2,3,6-triclorofenilacético, durante media hora, con 40 partes en peso de cloruro de tionilo a la temperatura de reflujo. Después de desti-

- 10 -

248820



lar el exceso de cloruro de tionilo, se destila el producto en un destilador de recorrido corto; es un líquido casi incoloro, p. de eb. 126 a 127° C. (5 mm.), 129 a 131° C. (1 mm.), n_{25}^D 1,5795.

Anal. Calc. para $C_8H_4Cl_4O$: Cl, 55,1. Encontrado Cl 55,1. Puede utilizarse un procedimiento análogo para preparar el bromuro de ácido, empleando bromuro de tionilo.

Ejemplo 2 - Preparación del ester metílico

Se calientan dos partes en peso del cloruro obtenido en el Ejemplo 1, durante media hora, con 4 partes de metanol, a la temperatura de reflujo; se separa por destilación el metanol que no ha reaccionado y el producto se destila y se recristaliza luego de hexano. Sólido incoloro p. de f. 52 a 54° C., p. de eb. 178 a 181° C (20 mm.), 163 a 165° C. (8 mm.).

Pueden prepararse otros esteres de la misma manera utilizando el alcohol apropiado, tal como los siguientes:

Radical alcohólico	Punto de ebullición ° C.	Presión absoluta mm. Hg.	$n_{20,5}^D$	punto de fusión, ° C.
Isopropilo	130-140	1.2 - 1.4	1.5320	
20 Butilo normal	175-176	5.6	1.5323	
2-etihexilo	136-140	0.05	1.5138	
Laurilo	187-202	0.1	1.5060	
2-butoxietilo	208-209	5.6	1.5222	
Butoxietilpropilo	170-205	0.5	1.5041	
25 Fenilo bruto	155	0.2		(n_{26}^D) 59-61
(a partir de fenol y ácido)	157-163	0.35		61.6-62.4]
Pentaclorofenilo				174.5-175.5
p-clorofenilo	185-192	0.4		72-73
30 o-clorofenilo	183-189	0.4		83-84
2,4-diclorofenilo	185	0.2		78-81
2,4,5-triclorofenilo	202	0.35		132-138

24 8820



Radical alcohólico	Punto de ebullición ° C.	Presión absoluta mm. Hg.	n ^D _{20,5}	punto de fusión, ° C.
2,4,6-triclorofenilo	199-200	0.35		114-116
5 2,3,6-triclorobencilo				144-145
o-hidroxifenilo	183-186	0.3		95-100
2-(2,4-diclorofenoxi-etilo)				80.5-82.5
Beta-naftilo				73.5-76.5
Delta-naftilo				127-127.5
10 p-butil(terc.)-fenilo	92-93	0.1		
o- y p-octilfenilo	203	0.2		

Ejemplo 25. Preparación de la amida

El cloruro, tal como se prepara en el Ejemplo 1, se añade, con agitación constante, sobre una solución etérea, saturada de gas amoníaco seco en exceso con relación a la cantidad teórica necesaria y, después de 10 minutos, se filtra la mezcla. Los sólidos se extraen con benceno caliente lo mismo que los sólidos obtenidos por evaporación del filtrado. Los extractos benceñicos calientes, después de filtrar, depositan por enfriamiento un producto cristalino incoloro, con rendimiento de 65 %. P. de f. 192 a 193° C.

Puede prepararse de la misma manera otras amidas, utilizando la amina adecuada, tal como:

<u>Radical amida</u>	<u>Punto de fusión ° C.</u>
25 N-metilo	218-219
N,N-dimetilo	115-116
N,N-dietilo	87-88
Anilida	221-222
Morfolida	140-141
30 N-(2-hidroxietilo)	153.5-154

248820

30 MA



Radical amida

Puntos de fusión ° C.

N,N-di-(2-hidroxietilo)

73-74

N,N-bis-etileno

309-311

Ejemplo 26 - 2,3,6-triclorofeniltioacetamida

5 Se tratan diez partes de 2,3,6-triclorofenilacetanitrilo disueltas en 10 partes de piridina y 5 partes de trietilamina, con sulfuro de hidrógeno seco, durante 4 horas a 20-30° C.; después se agita la mezcla con 100 partes de agua. El precipitado sólido se separa por filtración y se recrystaliza de benceno y acetona acuosa, dando una cantidad casi teórica de producto cristalino incoloro, p. de f. 193-195° C.

10 Anal. Calc. para $C_8H_6Cl_3NS$: N, 5,4; S, 12,4. Encontrado:
N, 4,8; S, 12,7.

Ejemplo 27 - 2,3,6-triclorofenilacetato de polioxietileno

15 Se calientan nueve partes del cloruro de ácido, según se preparó antes, a 90-100° C., con 60 partes de Carbowax 1500 (polímero comercial de óxido de etileno de peso molecular 500-600). Se aplica vacío para eliminar el cloruro de hidrógeno a medida que se forma. Al cabo de una hora, un espectro infrarrojo de la mezcla de reacción acuosa que no hay presentes ácidos orgánicos ni cloruros de ácido apreciables sino una intensa banda de absorción característica del grupo carbonilo ester a 5,74 micrones.

25 Se obtiene un resultado análogo con Carbowax 1540 (polímero de óxido de etileno de peso molecular mayor de 1000).

Ambos productos son tensioactivos y capaces de emulsificar benceno y agua .

Ejemplo 28 - 2,3,6-triclorofenilacetato de etilenoglicol

30 Se calientan en vacío a 100° C., durante una hora, 25 partes de etilenoglicol y 13 partes del cloruro de ácido, prepara-

248820



do según se ha indicado antes. Luego se añaden 200 partes de agua y 100 partes de benceno y se agitan con la mezcla de reacción. Se separa después la capa bencénica, se lava con agua, con disolución diluída de bicarbonato sódico, y otra vez con
 5 agua, después se seca sobre carbonato sódico y se expulsa el disolvente. El jarabe residual demuestra ser una mezcla difícilmente separable de monoésteres y diésteres.

Anal. Calc. para monoéster $C_{10}H_9Cl_3O_3$: Cl, 37,7

Calculado para el diéster $C_{18}H_{12}Cl_6O_4$: Cl, 42,1. Encontrado: 40,7.

10 Ejemplo 29 - 2,3,6-triclorofenilacetato de trietilenoglicol

Una mezcla de 50 partes de trietilenoglicol y 13 partes del cloruro de ácido, según se preparó anteriormente, se calienta a 100° C. durante una hora, en vacío. La mezcla resultante se trata lo mismo que en el ejemplo anterior, con lo que resul-
 15 tan 11 partes de un jarabe incoloro ligeramente impurificado con trietilenoglicol.

Anal. Calc. para monoéster $C_{14}H_{17}Cl_3O_5$: Cl, 28,7. Encontrado: 26,9.

Ejemplo 30 - 2,3,6-triclorofenilacetoureido

20 Se calientan a reflujo durante diez horas tres partes del cloruro de ácido, obtenido como se ha dicho arriba, 1,5 partes de urea y 40 partes de benceno. La mezcla se enfría y se filtra y los sólidos se recristalizan de etanol. El producto, obtenido con rendimiento de 60 a 70 %, es un sólido cristalino in-
 25 coloro, p. de f. 240-241° C.

Anal. Calculado para $C_9H_7Cl_3N_2O_2$ = Cl, 37,7; N, 9,9. Encontrado: Cl, 37,8; N, 9,6.

Ejemplo 31 - 2,3,6-triclorofenilacetohidrazida

30 Se calientan a reflujo durante 2 horas dos partes de 2,3,6-triclorofenilacetato de metilo, tres partes de hidrazi-

- 14 -

24 8820



na acuosa de 85 %, y 10 partes de etanol. La mezcla se enfría, se filtra y los sólidos se cristalizan de alcohol y agua. El producto, obtenido con rendimiento casi cuantitativo, es un sólido cristalino incoloro que funde a 197,5-198,5° C.

5 Anal. Calc. para $C_8H_7Cl_3O_2Na$: Cl, 41,9. Encontrado: Cl, 42.0

Ejemplo 32 - 2,3,6-triclorofenilacetato sódico

Sobre 54 partes de ácido 2,3,6-triclorofenilacético se añade, con agitación, 4,5 partes de hidróxido sódico como solución acuosa al 20 %; luego se agrega una pequeña cantidad adicional de hidróxido sódico, con agitación, hasta que la solución queda justamente alcalina, para el indicador fenolftaleína. Si se quiere obtener la sal sódica seca, se evapora la solución con lo que se obtiene un sólido cristalino blanco.

Anal. Calc. para $C_8H_4Cl_3O_2Na$: Cl, 40,7. Encontrado: 40,5.

15 La sal sódica se utiliza generalmente en solución acuosa. Su solubilidad según se determina por las últimas mediciones de "punto de cristal", es la siguiente:

Temperatura ° C.	Solubilidad (peso por ciento) en agua
20	21
10	23
14	26
18	30
24	33
25	41

Para comparación, la sal sódica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, es únicamente soluble en la proporción de 3,5 por ciento a la temperatura ambiente.

Ejemplo 33 - 2,3,6-triclorofenilacetato cálcico

30 Una solución de la sal sódica, preparada según se ha indicado en el Ejemplo anterior, se ajusta a pH 6-8 añadiendo una pequeña cantidad de ácido acético diluido, luego se agrega una solución casi saturada de cloruro cálcico hasta que no se aprecia

248820



precipitación. La sal cálcica precipitada se filtra y se lava con agua y metanol caliente. El producto se disuelve en parte en el agua empleada para los lavados. Por lo tanto, este agua se recicla a la operación de precipitación en ciclos posteriores. El producto es un polvo amorfo blanco, moderadamente soluble en agua.

Anal. Calc. para $(C_8H_4Cl_3O_2)Ca$: Cl, 38,2. Encontrado: Cl, 38,6

Ejemplo 34 - 2,3,6-triclorofenilacetato cúprico

Una solución de la sal sódica, tal como se prepara en el Ejemplo 28, se trata con una solución acuosa casi saturada de nitrato cúprico hasta que no se produce precipitación visible; se filtra el precipitado, se lava con agua y se seca al aire. El producto es un polvo amorfo de color azul claro, casi insoluble en agua.

Anal. Calc. para $(C_8H_4Cl_3O_2)_2 Cu$: Cl, 39,4. Encontrado: Cl, 39,3

Ejemplo 35 - Sal ferrosa

Se tratan 40 partes de cloruro ferroso tetrahidrato en 100 partes de agua, con una solución de triclorofenilacetato sódico obtenida disolviendo 30 partes de ácido triclorofenilacético (48 % de isómero 2,3,6) con la cantidad teórica de hidróxido sódico en 100 partes de agua. Después de calentar durante 15 minutos a 90-100° C., la mezcla se filtra, resultando 27 partes de sólido amorfo de color pardo grisáceo claro, casi insoluble en agua.

Anal. Calc. para $Fe(C_8H_4Cl_3O_2)_2$; Fe, 10,48. Encontrado: Fe, 10,3

Ejemplo 36 - Sal de cinc.

Se tratan 20 partes de cloruro de cinc y 40 partes de acetato de sodio trihidrato en 100 partes de agua, a 90-100°C., con 100 partes de una solución de triclorofenilacetato sódico, obtenida como en el Ejemplo anterior. Resultan 23 partes de produc-

248820



to sólido, blanco, insoluble en agua.

Anal. Calc. para $Zn(C_8H_4Cl_3O_2)_2$; Zn, 12,0. Encontrado: Zn, 11,3

Ejemplo 37 - Sal amónica

Una solución de 5 partes de ácido 2,3,6-triclorofenilacético en 70 partes de éter seco se satura con gas amoníaco seco. El precipitado resultante se separa por filtración y se lava con éter. El producto es un sólido cristalino incoloro, que se descompone gradualmente por encima de 100° C. Es muy soluble en agua.

Anal. Calc. para $C_8H_3Cl_3O_2N$: N, 5,47 Encontrado: N, 5,21.

Ejemplo 38 - Sal de metilamonio

La preparación se realiza como en el Ejemplo 13, utilizando gas metilamina seco. El producto es un sólido cristalino, blanco soluble en agua. P. de f. 144-147° C.

Anal. Calc. para $C_9H_{10}Cl_3O_2N$: N, 5,2. Encontrado: N, 5,1

Ejemplo 39 - Sal de dimetilaminio

La preparación se realiza de la misma manera que en el Ejemplo 13, utilizando gas dimetilamina seco. El producto es un sólido cristalino blanco acuosoluble, algo higroscópico.

Anal. Calc. para $C_{10}H_{12}Cl_3O_2N$: N, 4,9. Encontrado: N, 4,8

Para determinar la actividad intrínseca reguladora del crecimiento vegetal, los compuestos de la presente invención se ensayaron mediante la prueba siguiente: se germinaban semillas de pepino a temperatura ambiente sobre un lecho de celulosa impregnado con soluciones diluída, suspensiones, o emulsiones acuosas del compuesto que se quería ensayar, y se medía el porcentaje de inhibición de la longitud de raíz, respecto a controles, a los tres días de haber colocado las semillas en el medio. Los resultados fueron los siguientes:

248820

30



TABLA I

Inhibición al desarrollo de raíz de pepino

5	<u>Compuesto</u>	Inhibición por ciento a la concentración indicada		
		<u>33 ppm.</u>	<u>64 ppm.</u>	<u>128 ppm.</u>
	Acido 2,3,6-triclorofenilacético	82	83	85
	2,3,6-triclorofenilacetato de isopropilo	62	65	76
10	2,3,6-triclorofenilacetato de 2-etilhexilo	34	41	50
	2,3,6-triclorofenilacetato de tetrahidrofurfurilo	77	81	83
	2,3,6-triclorofenilacetato de carbitol	82	85	86
15	2,3,6-triclorofenilacetato de 2-hidroxi-etilo	80	82	85
	2,3,6-triclorofenilacetato de trietilenglicol (mono)	85	84	85
	2,3,6-triclorofenilacetato de fenilo	74	82	86
	2,3,6-triclorofenilacetamida	61	65	77
20	N-2-hidroxi-etil-2,3,6-triclorofenilacetamida	8	19	37
	N,N'-bis-etileno 2,3,6-triclorofenilacetamida	0	4	7
	2,3,6-triclorofenilacetamida	45	63	56
25	2,3,6-triclorofenilacetoureide	55	61	65
	2,3,6-triclorofenilacetchidrazida	65	73	77
	2,3,6-triclorofenilacetato de Carbowax 1500	81	85	95
	<u>Herbicidas comerciales para comparación</u>			
30	4-clorofenildimetilurea	13		
	3,4-diclorofenildimetilurea	30		
	Acido 2-metil-4-clorofenoxiacético	75		

(ppm. = partes por millón).

Estos datos sirven para demostrar la amplia actividad en-

-18-

24 8820

30



tre esteres y amidas del ácido 2,3,6-triclorofenilacético; sin embargo, las actividades relativas de estos compuestos bajo condiciones prácticas, pueden modificarse por el tipo de suelo, la diferencia de las especies, la acción de los microorganismos del
 5 suelo, la luz, el efecto de agentes auxiliares y otros muchos factores, como se demuestra por los ejemplos que se dan a continuación.

Para valuar varios de los derivados del ácido 2,3,6-triclorofenilacético bajo condiciones de pre-emergencia de empleo,
 10 se rociaron parcelas, marcadas sobre un suelo margoso arenoso, e infestado naturalmente con garranchuelo (*Digitaria Sanguinalis*), hierbacana o zuzón, carricera y pamplina, después de plantar y antes de la aparición de las especies sembradas, con los compuestos que se reseñan en la tabla siguiente, a las dosis que
 15 se indican, Los resultados observados después de tres semanas se dan en la tabla.

TABLA II

Control de pre-emergencia de hierbas y maleza de hoja ancha

20	Compuesto	Dosis kg./40,47 áreas	Amplitud de control	
			Hierbas	Maleza de hoja ancha
	Acido 2,3,6-triclorofenil- acético	0,23	6	8-9
25	Acido 2,3,6-triclorofenil- acético	0,45	9	9-10
	Acido 2,3,6-triclorofenil- acético	0,90	10	10
30	Acido 2,3,6-triclorofenil- acético	1,81	10	10
	2,3,6-triclorofenilacetato sódico	0,45	9	9-10
	2,3,6-triclorofenilacetato sódico	0,90	10	10

24 8820



TABLA II

Control de pre-emergencia de hierbas y maleza de hoja ancha

5	Compuesto	Dosis kg./40,47 áreas	amplitud de control	
			Hierbas	Maleza de hoja ancha
	2,3,6-triclorofenilacetato sódico	1,81	10	10
10	2,3,6-triclorofenilacetato de metilo	0,23	6	9
	2,3,6-triclorofenilacetato de metilo	0,45	7-8	9
	2,3,6-triclorofenilacetato de metilo	0,90	9	10
15	2,3,6-triclorofenilacetato de N-butilo	0,23	7	9
	2,3,6-triclorofenilacetato de N-butilo	0,45	6-7	9
20	2,3,6-triclorofenilacetato de N-butilo	0,90	8-9	10
	2,3,6-triclorofenilacetato de butil-Cellosolve	0,23	7	9
	2,3,6-triclorofenilacetato de butil-Cellosolve	0,45	7-8	10
25	2,3,6-triclorofenilacetato de butil-Cellosolve	0,90	9-10	10
	2,3,6-triclorofenilacetato de fenilo	0,23	7-8	9
30	2,3,6-triclorofenilacetato de fenilo	0,45	9	9-10
	2,3,6-triclorofenilacetato de fenilo	0,90	9-10	10
	2,3,6-triclorofenilacetamida	0,23	8	9
	2,3,6-triclorofenilacetamida	0,45	9-10	10
35	2,3,6-triclorofenilacetamida	0,90	10	10
	N-metil-2,3,6-triclorofenilaceta- mida	0,23	0-1	0-1
	N-metil-2,3,6-triclorofenila- cetamida	0,45	0-1	5-6

24 8820



TABLA II

Control de pre-emergencia de hierbas y maleza de hoja ancha

5	Compuesto	Dosis kg./40,47 áreas	Amplitud de control	
			Hierbas	Maleza de hoja ancha
	N-metil-2,3,6-triclorofenil- acetamida	1,81	0-1	6-7
10	N,N-dietil-2,3,6-triclorofenil- acetamida	0,23	0-1	0-1
	N,N-dietil-2,3,6-triclorofenil- acetamida	0,45	0-1	5-6
	N,N-dietil-2,3,6-triclorofenil- acetamida	1,81	0-1	6-7
15	N,N-dialil-2-cloroacetamida	1,81	0-1	0
	(herbicida comercial conocido, para comparación)	3,62	1-2	0

0 = no hay control; 1-3 = ligero daño, control ligero; 4-6 = da-
ño moderado, control regular; 7-9 = daño intenso, buen control;

20 10 = control completo (plantas ausentes o muertas)

25 Para apreciar el efecto del ácido 2,3,6-triclorofenilacé-
tico y varios de sus derivados sobre una cosecha económica, se
planto maíz en suelo arenoso saturado con agua. El rociado de
los compuestos se hizo al cabo de 1 día. Dentro de las 30 horas
del rociado, cayeron 76 mm. de lluvia; 126 mm. de lluvia cayeron
dentro de la primera semana después de rociar. Los datos de la
tabla siguiente se tomaron cuando el maíz de control tenía una
altura de 15,24 a 17,78 cm.

(Sigue la Tabla III)

24 8820

30



TABLA III

Acido 2,3,6-triclorofenilacético y derivados; daño comparativo sobre maíz en suelo ligero bajo condiciones húmedas.

5	Compuesto	Daño a dosis especificadas (kg./ 40,47 áreas)					
		0,23	0,45	0,90	1,36	1,81	2,72
	Acido 2,3,6-triclorofenilacético	1-2	3	3	-	10	10
10	2,3,6-triclorofenilacetato de metilo	-	0-1	2-3	4-5	-	9
	2,3,6-triclorofenilacetato de N-butilo	-	0	0	0	-	1
	2,3,6-triclorofenilacetato de butil-Cellosolve	-	0	0	0-1	-	1
15	2,3,6-triclorofenilacetamida	-	0	0-1	0-1	-	0-1

(10 = muerta; 9-7 = daño intenso; 6-4 = daño moderado; 3-1 = daño ligero, 0 = sin daño).

20 Se rociaron parcela de suelo ligero a principios de septiembre en las proximidades de Wilson, New York, se hicieron observaciones en pamplina, mostaza y hierbas anuales tardías que germinaban por lo menos tres semanas después del rociado, realizándose estas observaciones para determinar la eficacia de larga duración de los compuestos de ensayo sobre hierbas de germinación tardía.

25 Los resultados fueron los siguientes:

(Sigue Tabla IV)

248820



959

TABLA IV

Actividad comparativa de pre-emergencia sobre hierbas de germinación tardía.

5	Compuesto	Dosis kg./40,47 áreas	Control por ciento		
			Pamplina	Mostaza	Hierbas anuales
	Ácido 2,3,6-triclorofenilacético	0,23	20	99	0
10	Ácido 2,3,6-triclorofenilacético	0,45	80	100	10
	Ácido 2,3,6-triclorofenilacético	0,90	100	100	75-80
	Ácido 2,3,6-triclorofenilacético	1,81	100	100	100
15	2,3,6-triclorofenilacetato de metilo	0,23	20	50	10-20
	2,3,6-triclorofenilacetato de metilo	0,45	70	99	40
20	2,3,6-triclorofenilacetato de metilo	0,90	95	100	100
	2,3,6-triclorofenilacetato de N-butilo	0,23	30	50	10-20
	2,3,6-triclorofenilacetato de N-butilo	0,45	60	90	40
25	2,3,6-triclorofenilacetato de N-butilo	0,90	100	100	70
	2,3,6-triclorofenilacetato de butilcellosolve	0,23	80	10	0-5
30	2,3,6-triclorofenilacetato de butil Cellosolve	0,45	99	100	75-80
	2,3,6-triclorofenilacetato de butil Cellosolve	0,90	100	100	90

Parcelas de campo infestadas naturalmente con una variedad de malas hierbas de hoja ancha, principalmente armuelle silvestre, hierbacana, y quenopodio, así como varias hierbas anuales, se araron, se trabajaron con el arado de discos y se sometieron a un rociado de pre-emergencia con varios derivados de ácido.

248820

30 MAR



2,3,6-triclorofenilacético a razón de 0,23 kg. y 1,36 kg. por cada 40,47 áreas. Siguió un periodo de tiempo seco durante 6 semanas, al cabo del cual se examinaron las parcelas. Los controles de maleza de hoja ancha de las parcelas se trataron con ácido 2,3,6-triclorofenilacético, la sal dimetilamonio del mismo, 2,3,6-triclorofenilacetamida, 2,3,6-triclorofenilacetato de butilcellosolve, 2,3,6-triclorofenilacetato de tetrahidrofurfurilo, 2,3,6-triclorofenilacetato de 2-hidroxietilo y N-(2-hidroxietil)-2,3,6-triclorofenilacetamida. El recuento de malas hierbas fué de 5 a 10 % del control en todas las parcelas (90 a 95% control) a la dosis de 0,23 kg. por cada 40,47 áreas, y menos de 1 % (mejor que el control de 99 %) a la dosis de 1,36 kg. por cada 40,47 áreas. Se rociaron (tratamiento de post-emergencia) parcelas que contenían trigo sarraceno de un mes, habas reventonas, avena y tomates, con estos mismos productos químicos, a razón de 1,36 kg., y las parcelas se inspeccionaron tres semanas después. Las parcelas con ácido 2,3,6-triclorofenilacético, su sal de dimetilamonio, el 2,3,6-triclorofenilacetato de butil Cellosolve, el 2,3,6-triclorofenilacetato de tetrahidrofurfurilo y el 2,3,6-triclorofenilacetato de 2-hidroxietilo presentaban una grave inhibición de todas las cosechas mencionadas; la parcela de 2,3,6-triclorofenilacetamida presentaba solo inhibición moderada de los tomates, las habas reventonas y el trigo sarraceno; la parcela de N-(2-hidroxietil)-2,3,6-triclorofenilacetamida no manifestaba inhibición importante del trigo sarraceno, el tomate y el haba. Este ejemplo muestra la ventaja de las amidas en relación con su ausencia relativa de efectos perjudiciales de post-emergencia sobre las cosechas.

En otra serie de ensayos se usó un área que presentaba una infestación natural con varias hierbas anuales naturales.

248820



Se trataron con discos de las parcelas y se rociaron con los diversos productos químicos a investigar, inspeccionándose 6 semanas más tarde. Los resultados fueron los siguientes:

	Producto químico	Dosis kg./40,47 áreas	Control por cien- to de hierbas anuales (promedio)
5	2,3,6-triclorofenilacetato de metilo	0,23	10-20
10	2,3,6-triclorofenilacetato de metilo	0,45	40
	2,3,6-triclorofenilacetato de metilo	0,90	75
15	2,3,6-triclorofenilacetato de N-butilo	0,23	10-20
	2,3,6-triclorofenilacetato de N-butilo	0,45	40
	2,3,6-triclorofenilacetato de N-butilo	0,90	70
20	2,3,6-triclorofenilacetato de butil Cellosolve	0,23	40
	2,3,6-triclorofenilacetato de butil Cellosolve	0,45	75-80
25	2,3,6-triclorofenilacetato de butil Cellosolve	0,90	90

El ejemplo anterior muestra la mayor persistencia de un alcoxiálquilester en comparación con alquilesteres inferiores.

Parcelas de campo que presentaban infestación natural con armuelle silvestre, quenopodio y hierbacana se araron, se trabajaron con discos y se sometieron a rociado de pre-emergencia con varios esterres a razón de 0,23 kg. y 1,81 kg. por cada 40,47 áreas. Las parcelas se inspeccionaron seis semanas después. En la siguiente tabla se indican las observaciones.

24 8820



Estér del ácido 2,3,6-triclorofenil-
acético (kg./40,47 áreas)

Control de maleza de ho-
ja ancha, %, promedio *

	Isopropilo (0,23)	20-30
	N-butilo (0,23)	20-30
5	2-etilhexilo (0,23)	10-20
	Laurilo (0,23)	10-20
	Carbitol (0,23)	40-50
	Carbowax-350 (0,23)	30-40
	Carbowax-750 (0,23)	30-40
10	Isopropilo (1,81)	100
	N-butilo (1,81)	90-95
	2-etilhexilo (1,81)	50-60
	Laurilo (1,81)	40-60
	Carbitol (1,81)	100
15	Carbowax-350 (1,81)	100
	Carbowax-750 (1,81)	100

$$* 100 = \frac{\text{(Recuento de maleza en la parcela de ensayo x 100)}}{\text{(Recuento de maleza en el control)}}$$

Este ejemplo demuestra la disminución de actividad cuando se intenta disminuir la volatilidad mediante el uso de grupos alquilo ordinarios de peso molecular mayor, y la manera de evitar dicha disminución mediante el uso de grupos alquilo que tienen heteroátomos en la cadena.

En otra serie de ensayos en campo, parcelas que padecían una infestación natural con armuelle silvestre, quenopodio y hierbacana, se araron, se trabajaron con los discos y se sometieron a rociado de pre-emergencia, inspeccionándose dos meses más tarde.

24 8820

30



Compuesto	Dosis kg./40,47 áreas	Control por ciento de maleza de hoja ancha (promedio)
5 2,3,6-triclorofenilacetato de laurilo	0,23	10-20
2,3,6-triclorofenilacetato de etilenoglicol	0,23	80-90
2,3,6-triclorofenilacetato de trietilenoglicol	0,23	80-90
10 2,3,6-triclorofenilacetato de butil Cellosolve	0,23	95-100
2,3,6-triclorofenilacetato de butoxietoxipropile	0,23	75-85
15 2,3,6-triclorofenilacetato de tetrahidrofurfurilo	0,23	90-95
2,3,6-triclorofenilacetato de polipropilenoglicol	0,23	60-70
Ensayo en blanco	-	0

20 Parcelas de campo que estaban infestadas naturalmente con
armuelle silvestre, hierbacana, llantén, y "witchgrass" (*Panicum capillare*), especie de mijo, se araron, se trabajaron con
los discos, se plantaron con ryegrass y se rociaron con varios
25 productos químicos a dosis de 0,45 kg. por cada 40,47 áreas a
finales de primavera. Al cabo de dos meses, en cuyo tiempo se
produjeron lluvias intensas, se inspeccionaron las parcelas.
A continuación se dan las observaciones registradas.

248820



Recuento promedio de maleza con relación al control (%)

Producto químico	Armuelle silvestre	Hierbacana	"Witchgrass"	Llan-tén	"Rye-grass"
5 2,3,6-triclorofenilacetato de fenilo	5	0	5	0	30
2,3,6-triclorofenilacetato de 2-hidroxietilo	40	5	20	0	60
10 2,3,6-triclorofenilacetato de 2-butoxietilo	20	0	10	10	60
2,3,6-triclorofenilacetato de sodio	20-30	0	20	0	60
15 Acido 2,3,6-triclorofenilacético	20-30	0	20	0	50
p-clorofenil dimetil urea (herbicida comercial)	20	10	20	90	10
Control	100	100	100	100	100

20 Estos datos indican la gran actividad del ester fenílico sobre la maleza de hoja ancha y hierbas de semilla.

Parcelas de campo que tenían una infestación natural con "Witchgrass" y otras hierbas anuales se araron, se trabajaron con discos y se rociaron. Sin embargo, durante el mes siguiente se produjo una lluvia excepcionalmente pequeña, después de lo cual se inspeccionaron las parcelas. En este caso, una dosis de 2,3,6-triclorofenilacetato de fenilo de 1,81 kg. por cada 40,47 áreas dió solamente 50 % aproximadamente de control de hierbas anuales pero el 2,3,6-triclorofenilacetato de o-hidroxifenilo dió un control de 100 %. Este ejemplo demuestra que la presencia del grupo hidroxí sobre el anillo fenilo es beneficiosa en estas condiciones de sequedad del suelo.

30 Se ha observado que los derivados de ácido 2,3,6-triclorofenilacético que son extraordinariamente resistentes a la hidrólisis



5 lisis en el suelo, son de poca utilidad como herbicidas. Entre estos derivados figuran la N,N'-bismetilenoamida y el nitrilo del ácido. Sin embargo, en conjunto, los derivados del ácido 2,3,6-triclorofenilacético han demostrado, por lo menos, característi-
cas convenientes.

10 Los ejemplos de las composiciones de nuestra invención y los métodos para su preparación y utilización que se han descrito en lo que precede, se han dado con fines ilustrativos pero no limitativos. Como es natural, los expertos en esta técnica pueden deducir otras muchas modificaciones y variantes evidentes
basadas en la explicación de nuestro descubrimiento básico. Se entiende que todas ellas entran dentro del alcance de nuestra invención.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de Abril de 1958, bajo el Número 730.051, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

25 1º. Un procedimiento para la fabricación de composiciones para controlar el desarrollo de vegetación que comprenden como ingrediente activo esencial ácido 2,3,6-triclorofenilacético.

2º. Un procedimiento para la fabricación de composiciones para controlar el desarrollo de vegetación que están constituidas esencialmente por un portador y ácido 2,3,6-triclorofenilacético.

30 3º. Un procedimiento de preparación de ácido 2,3,6-tri-



clorofenilacético por la monocloración de cadena lateral de 2,3,6-triclorotolueno para producir cloruro de 2,3,6-triclorobencilo; tratar dicho cloruro con un cianuro metálico para obtener cianuro de 2,3,6-triclorobencilo, y hacer reaccionar el mencionado
5 cianuro con un ácido fuerte para dar el ácido 2,3,6-triclorofenilacético buscado.

4º. Un procedimiento para regular el desarrollo vegetal que comprende aplicar al medio que se quiere tratar un compuesto escogido del grupo constituido por los esterres, amidas, sales,
10 y haluros de ácido del ácido 2,3,6-triclorofenilacético.

5º. Un procedimiento para la destrucción y prevención de la vida vegetal que comprende aplicar al medio que se quiere tratar un compuesto escogido del grupo constituido por los esterres, amidas, sales y haluros de ácido del ácido 2,3,6-triclorofenilacético.
15

6º. Un procedimiento para la fabricación de composiciones herbicidas que comprenden como ingrediente activo un compuesto escogido del grupo constituido por los esterres, amidas, sales y haluros de ácido del ácido 2,3,6-triclorofenilacético.

7º. Un procedimiento para la fabricación de composiciones reguladoras del desarrollo vegetal que comprenden como ingrediente activo un compuesto escogido del grupo constituido por los esterres, amidas, sales y haluros de ácido del ácido 2,3,6-triclorofenilacético.
20

8º. Un procedimiento para la fabricación de las composiciones de cualquiera de las reivindicaciones precedentes cuando se utilizan con un portador.
25

9º. Un procedimiento para la fabricación de composiciones de cualquiera de las reivindicaciones precedentes cuando se usan con otro compuesto que ejerce un efecto sobre el desarrollo ve-
30

24 8820



getal.

10^a. Un procedimiento de hacer ácido 2,3,6-triclorofenil-acético.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid

30 MAY. 1959

P. A.

Alberto de Elzaburu
F. A. P. A.