

28 SEP. 1965

315239

P- 29.660

Nº 68584

U.S. Serial nos;
382.337 and 394.317=
Case 186



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 12 de Julio de 1.965, con el nº 315.239

e n

E S P A Ñ A

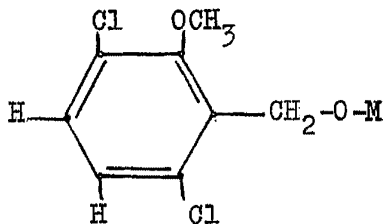
por VEINTE años

a nombre de VELSIGOL CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 330 East Grand Avenue, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PESTICIDA, POR EJEMPLO, UNA COMPOSICION HERBICIDA"

Este invento se refiere a nuevos compuestos químicos que tienen actividad pesticida y a un procedimiento para preparar los mismos.

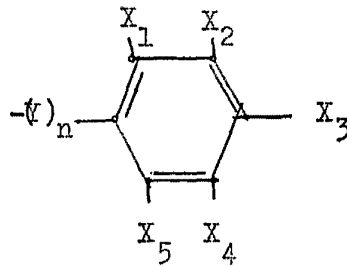
5 Los nuevos compuestos químicos de este invento, se representan por la fórmula:





en la cual M se selecciona de entre el grupo que consta de hidrógeno y $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ en la cual R contiene de 1 a 18 átomos de carbono, y se selecciona de entre el grupo que consta de alquilo, haloalquilo y alquiltio, y

5



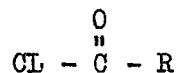
10

en la cual, Y se selecciona de entre el grupo que consta de $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\overset{\text{Z}}{\text{C}}\text{HO}-$, y $-\text{S}-$, n es un número entero de 0 a 1, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 se seleccionan independientemente del grupo que consta de hidrógeno, halógeno, alquilo y radicales alcoxi. Los grupos alquilo y alcoxi contienen preferiblemente de 1-3 átomos de carbono. Z es un grupo alquilo inferior no sustituido, que contiene de 1-3 átomos de carbono. Estos nuevos compuestos, son útiles como pesticidas, particularmente como herbicidas y aficidas.

15

20

El invento también crea un procedimiento para preparar los nuevos compuestos antes mencionados, que comprende hacer reaccionar el 2-metoxi-3,6-diclorobencil alcohol y un cloruro de ácido de fórmula



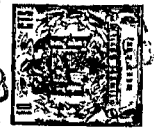
25

en la cual R es como se describió anteriormente.

La reacción requiere normalmente proporciones moleculares del alcohol y del cloruro de ácido, aproximadamente iguales.

30

El nuevo alcohol, el 2-metoxi-3,6-diclorobencil



alcohol, que se usa como reaccionante en el procedimiento de este invento, puede prepararse de forma conveniente por reacci3n del metil 2-metoxi-3,6-diclorobenzoato con hidru- ro de aluminio-litio en 3ter anhidro a baja temperatura.

5 Cuando se a3ade 3cido clorh3drico del 20% a esta mezcla de reacci3n, se forma una capa de 3ter y el alcohol se ex- trae entonces de esta capa por los m3todos conocidos en - la t3cnica, tal como reducci3n a vacio sobre ba3o de vapor de agua. El producto intermedio 2-metoxi-3,6-dicloroben -

10 zoato, se prepara disolviendo en acetona el 3cido 3,6-di- clorosalic3lico, un 3cido bien conocido en la t3cnica. A continuaci3n se a3aden carbonato pot3sico y sulfato de di- metilo. La mezcla entonces, se mantiene a reflujo, se en - fr3a y filtra. El producto se destila a vacio para obte -

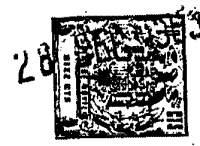
15 ner el 2-metoxi-3,6-diclorobenzoato de metilo transparente. Ejemplos de cloruros de 3cidos apropiados como materiales de partida en la preparaci3n de los compuestos de este - invento, son: el cloruro de 2-metil-4-clorofenoxiacetilo, cloruro de dicloroacetilo, cloruro de 2,4-diclorofenoxi -

20 acetilo, cloruro de cloroacetilo, cloruro de tricloroace- tilo, cloruro de 2-metoxi-3,6-diclorobenzoilo, cloruro - de 2,4,5-triclorofenoxiacetilo, cloruro de octadecanoilo, cloruro de benzoilo, cloruro de propiltiocarbonilo, cloru -

25 ro de etiltiocarbonilo, cloruro de propionilo, cloruro de feniltiocarbonilo, cloruro de metiltiocarbonilo, y semejan- tes.

El alcohol se trata con una cantidad aproximada- mente equimolecular del cloruro de 3cido en benceno, el cual act3a como un disolvente, en presencia de una base,

30 tal como piridina. El tratamiento se realiza calentando a



5 reflujo durante varias horas. El producto puede aislarse entonces de la mezcla de reacción por los medios corrientes de la técnica, tal como destilación a vacío, si el producto es un líquido, o recristalización en un disolvente apropiado, si el producto es un sólido.

EJEMPLO I

Preparación del 2-metoxi-3,6-diclorobenzoato de metilo

10

Se disolvió ácido 3,6-diclorosalicílico (168 gr. 0,8 moles) en 500 ml. de acetona de calidad para reactivo, en un matraz de un litro equipado con un condensador y agitador. Se añadió carbonato potásico (235 gr; 1,70 moles), seguido de 161 ml. (1,70 moles) de sulfato de dimetilo. La mezcla se agitó y mantuvo a reflujo durante 17 horas, se enfrió y filtró. La torta del filtro se lavó con agua y las soluciones de acetona combinadas, se redujeron en un baño de vapor. El residuo se destiló a vacío para dar 168 gr. (87,5% del teórico) de 2-metoxi-3,6-diclorobenzoato de metilo transparente, p.eb. 115°C/2,4 mm.

15

20

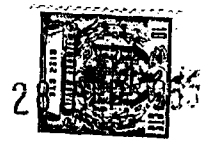
EJEMPLO 2

Preparación del 2-metoxi-3,6-diclorobencil alcohol

25

Se colocaron hidruro de aluminio-litio (131 gr; 3,44 moles) y éter anhidro (2 l) en un matraz de 5 l, equipado con un agitador, termómetro, embudo de gotas y condensador equipado con un tubo de secado. La suspensión se en-

30



frió a -70°C . en un baño de nieve carbónica-acetona y se
añadió gota a gota, una solución de 2-metoxi-3,6-dicloro-
benzoato de metilo (809 gr; 3,4 moles), en 2 l. de éter
anhidro. Después de que se añadió la mitad de la solución
5 aproximadamente, se observó un aumento de la temperatura
muy rápido de -70°C . a 0°C . La mezcla se dejó enfriar a $-$
 -50°C . antes de añadir el resto de la solución. La mezcla
de reacción se agitó durante 3,5 horas de -40°C a -50°C
y luego se dejó calentar a -10°C . Se añadió gota a gota
10 agua hasta que se observó más desprendimiento de gas. Se
añadió el suficiente ácido clorhídrico al 20% hasta que $-$
la mezcla se separó en dos capas transparentes. La capa $-$
de éter se separó y la capa acuosa se extrajo dos veces $-$
con éter. Las soluciones de éter combinadas, se lavaron $-$
15 con agua, secaron con sulfato magnésico, filtraron y redu-
jeron a vacío sobre baño de vapor de agua para dar 683 gr.
(95,8% del teórico) de 2-metoxi-3,6-diclorobencil alcohol
blanco, p. f. $60-67^{\circ}\text{C}$. Una muestra se recristalizó en al-
cohol diluido para dar un producto, p. f. $70,5-71,5^{\circ}\text{C}$.

20

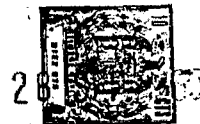
EJEMPLO 3

Preparación del cloruro de 2-metil-4-clorofenoxiacetilo

25

El ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (110,3 gr;
0,55 moles) y 110 ml. de benceno, se colocaron en un ma-
traz de 1 litro, de tres bocas, equipado con un agitador,
condensador y embudo de adición. A esta mezcla agitada, se
añadió cloruro de tionilo (44 ml., 0,61 moles). La mezcla
30 de reacción se agitó y mantuvo a reflujo durante 6 horas,

30



se secó sobre sulfato de magnesio y se filtró. La destilación del disolvente y el exceso de cloruro de tionilo a presión reducida, dió un líquido pardo, que se destiló a vacío para dar 95 gr. (78,7% del teórico) de cloruro de 2-metil-4-clorofenoxiacetilo, amarillo, transparente, p.eb. 85-101°C./0,05-0,12 mm.

EJEMPLO 4.

10 Preparación del 2'-metil-4'-clorofenoxiacetato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo

Se cargó en un matraz de tres bocas de 300 ml. equipado con un agitador, condensador y embudo de adición, 2-metoxi-3,6-diclorobencil alcohol (10,8 gr.; 0,052 moles) en benceno (50 ml). Se adicionó piridina (4,6 ml; 0,057 moles), y a la mezcla agitada se adicionó cloruro de 2-metil-4-clorofenoxiacetilo (11,4 gr; 0,052 moles). La adición - fué exotérmica y se formó un precipitado blanco de clorhidrato de piridina. La mezcla de reacción se agitó y mantuvo a reflujo durante 6,5 horas y se filtró. La torta del - filtro, se lavó tres veces con benceno. Las soluciones de benceno combinadas, se secaron sobre sulfato magnésico, filtraron y redujeron a vacío. El residuo sólido blanco, se recristalizó en heptano para dar 13,0 gr. (64% del teórico) de 2'-metil-4'-clorofenoxiacetato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo, p.f. 75,5-7°C.

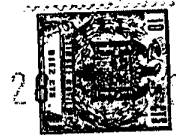
Análisis para $C_{17}H_{15}Cl_3O_4$

Teórico %: C 52,37 H 3,85 Cl 27,34

Encontrado %: C 52,32 H 4,20 Cl 27,06

30

315230



Pueden prepararse una amplia variedad de otros compuestos dentro del alcance del presente invento, utilizando los procedimientos y equipo de los ejemplos 1 a 4. En los siguientes ejemplos, se dan los reaccionantes que se usan para preparar los compuestos nombrados indicados de este invento. El compuesto 2-metoxi-3,6-diclorobencil alcohol, se designa como Compuesto A por brevedad.

EJEMPLO 5

10

El compuesto A se hizo reaccionar con cloruro de dicloroacetilo dando un rendimiento del 46,7% de dicloroacetato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo, en agujas blancas p.f. 64,5°C. (en n-pentano).

15

Análisis para $C_{10}H_8Cl_4O_3$

Teórico %: C 37,74 H 2,52 Cl 44,65

Encontrado %: C 37,87 H 2,75 Cl 43,96

EJEMPLO 6

20

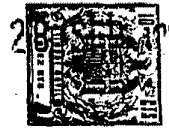
El compuesto A, se hizo reaccionar con cloruro de 2,4-diclorofenoxiacetilo, dando un rendimiento del 57% de 2',4'-diclorofenoxiacetato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo, agujas blancas, p.f. 91-93,5°C. (en heptano).

25

Análisis para $C_{16}H_{12}Cl_4O_4$

Teórico %: C 46,83 H 2,93 Cl 34,63

Encontrado %: C 46,90 H 3,22 Cl 33,99



EJEMPLO 7

5 El compuesto A, se hizo reaccionar con cloruro de cloroacetilo, dando un rendimiento del 58,8% de cloroacetato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo, líquido incoloro, p.sb. 135-138°C/0,6 mm.

Análisis para $C_{10}H_9Cl_8O_3$

Teórico: %: C 42,33 H 3,17 Cl 37,57

Encontrado %: C 42,80 H 3,89 Cl 37,14

10

EJEMPLO 8

15 El compuesto A se hizo reaccionar con cloruro de tricloroacetilo, dando un rendimiento del 65,5% de tricloroacetato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo, líquido amarillo - claro, p.eb. 150-160°C/0,7 mm.

Análisis para $C_{10}H_7Cl_5O_3$

Teórico %: C 34,04 H 1,99 Cl 50,35

Encontrado %: C 34,59 H 2,36 Cl 49,46

20

EJEMPLO 9

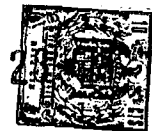
25 El compuesto A se hizo reaccionar con cloruro de 2-metoxi-3,6-diclorobenzilo, dando un rendimiento del 68,2% de 2'-metoxi-3',6'-diclorobenzoato de 2-metoxi-3,6-diclorobencil, líquido viscoso amarillo, p.eb. 211-215°C/0,5 mm.

Análisis para $C_{16}H_{12}Cl_4O_4$

Teórico %: C 46,83 H 2,93 Cl 34,63

Encontrado %: C 47,02 H 3,22 Cl 34,25

30



EJEMPLO 10

El Compuesto A, se hizo reaccionar con cloruro de 2,4,5-triclorofenoxiacetilo, dando un rendimiento del 68,9% de 2',4',5'-triclorofenoxiacetato de 2-metoxi-3,6-dicloro-
5 bencilosólido blanco, p.f. 127-129°C. (en heptano).

Análisis para $C_{16}H_{22}Cl_5O_4$ rendido

Teórico %: C 43,19 H 2,47 Cl 39,93

Encontrado %: C 43,75 H 2,94 Cl 39,20

10

EJEMPLO 11

El Compuesto A se hizo reaccionar con cloruro de octadecanoilo dando un rendimiento del 72,1% de octadecano-
15 ato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo, líquido incoloro, p.eb. 220-225°C/0,3 mm.

Análisis para $C_{24}H_{38}Cl_2O_3$

Teórico %: C 64,71 H 8,60 Cl 15,92

Encontrado %: C 65,30 H 9,06 Cl 15,16

20

EJEMPLO 12

El compuesto A se hizo reaccionar con cloruro de benzoilo dando un rendimiento del 73,7% de benzoato de 2-
25 metoxi-3,6-diclorobencilo, líquido incoloro, p.eb. 150-155°C/
0,2 mm.

Análisis para $C_{15}H_{12}Cl_2O_3$

Teórico %: C 57,90 H 3,89 Cl 22,79

Encontrado %: C 58,29 H 4,04 Cl 22,51

30

315239



EJEMPLO 13

5 El Compuesto A se hizo reaccionar con cloruro de acetilo dando acetato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo, lí- quido incoloro, p.eb. 106°C/0,4 mm.

Análisis para	$C_{10}H_{10}Cl_2O_3$				
Teórico %:	C	48,21	H	4,05	Cl 28,47
Encontrado %:	C	48,17	H	4,22	Cl 29,10

EJEMPLO 14

10

El Compuesto A, se hizo reaccionar con cloruro de propil tiocarbonilo, dando propiltiocarbonato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo líquido incoloro, p.eb. 128-133°C/0,15 mm.

15

Análisis para	$C_{12}H_{14}Cl_2O_3S$					rendido:
Teórico %:	C	46,61	H	4,56	Cl 22,93	S 10,37
Encontrado %:	C	46,89	H	4,47	Cl 22,93	S 10,81

EJEMPLO 15

20

El Compuesto A se hizo reaccionar con cloruro de etiltiocarbonilo, dando etiltiocarbonato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo, líquido viscoso incoloro, p.eb. 125-127°C/0,2 mm.

25

Análisis para	$C_{11}H_{12}Cl_2O_3S$					
Teórico %:	C	44,76	H	4,10	Cl 24,02	S 10,86
Encontrado %:	C	44,96	H	4,26	Cl 24,43	S 11,09

315239



EJEMPLO 16

El Compuesto A se hizo reaccionar con cloruro de propionilo, dando un rendimiento del 72,7% de propionato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo, líquido incoloro, p.eb. 95-97°C/0,2 mm.

Análisis para $C_{11}H_{12}Cl_2O_3$

Teórico %: C 50,21 H 4,60

Encontrado %: C 49,99 H 4,64

10

EJEMPLO 17

El Compuesto A se hizo reaccionar con cloruro de feniltiocarbonilo dando feniltiocarbonato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo, líquido viscoso incoloro, p.eb. 185-190°C/0,3 mm.

Análisis para $C_{15}H_{12}Cl_2O_3S$

Teórico %: C 52,49 H 3,52 Cl 20,69 S 9,34

Encontrado %: C 52,96 H 3,71 Cl 20,50 S 9,90

20

EJEMPLO 18

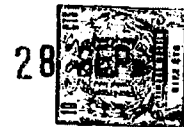
El Compuesto A se hizo reaccionar con cloruro de metil tiocarbonilo, dando un rendimiento del 83,6% de metiltiocarbonato de 2-metoxi-3,6-diclorobencilo, líquido viscoso incoloro, p.eb. 120-122°C/0,15 mm.

Análisis para $C_{10}H_{10}Cl_2O_3S$

Teórico %: C 42,72 H 3,59 Cl 25,22 S 11,40

Encontrado %: C 42,98 H 3,67 Cl 25,47 S 11,78

30



EJEMPLO 19

El Compuesto A, se hizo reaccionar con cloruro de α ,2-dimetil-4-clorofenoxiacetilo, dando un rendimiento del 77% de 2-metoxi-3,6-diclorobencil- α ,2'-dimetil-4-clorofenoxiacetato, agujas blancas, p.f. 77,5-79°C (en exa-
5 no).

Análisis para $C_{18}H_{17}Cl_3O_4$

10 Teórico %: C 53,55 H 4,24 Cl 26,55
Encontrado %: C 53,76 H 4,47 Cl 26,22

Para el uso práctico como herbicidas, los compuestos de este invento, se incorporaron generalmente en composiciones herbicidas, que comprenden un material de
15 soporte inerte y una cantidad herbicidamente tóxica de - tal compuesto. Tales composiciones herbicidas, que se conocen usualmente en la técnica como formulaciones, permiten aplicar convenientemente el compuesto activo al lugar infestado de mala hierba en la cantidad deseada. Estas compo-
20 siciones pueden ser sólidas tal como, polvos para espolvorear, gránulos o polvos humectables; o pueden ser líquidas, tales como soluciones o concentrados emulsionados.

Por ejemplo, los polvos para espolvorear pueden prepararse moliendo y amasando el compuesto activo con un
25 material de soporte sólido, inerte, tal como talcos, arcillas, sílices, pirofilita, y semejantes. Las formulaciones granulares pueden prepararse impregnando el compuesto, corrientemente disuelto en un disolvente apropiado, en y dentro de materiales de soporte granulados, tales como las
30 atapulgitas o las vermiculitas, corrientemente con un tama-

5 ño de partícula en el intervalo de 0,3 a 1,5 mm. aproxima-
damente. Polvos humectables, que pueden dispersarse en agua,
en la concentración deseada del compuesto activo, pueden
prepararse, incorporando los agentes de humectación en las
composiciones de polvo concentradas.

10 En algunos casos, los compuestos activos son su-
ficientemente solubles en disolventes orgánicos corrientes,
tales como queroseno o xileno, de forma que, pueden usarse
directamente como soluciones en estos disolventes. Sin em-
bargo, las composiciones herbicidas líquidas preferidas,
15 son los concentrados emulsionables, que comprenden un com-
puesto activo, según este invento, y como material de sopor-
te inerte, un disolvente y un emulsionante. Tales concentra-
dos emulsionables pueden diluirse con agua a la concentra-
ción que se desee del compuesto activo, para su aplicación
por rociado, en el lugar infestado de mala hierba. Los emul-
sionantes usados más corrientemente en estos concentrados
son agentes tensioactivos no iónicos o mezclas de no ióni-
cos con aniónicos.

20 Una composición herbicida típica según este inven-
to, se ilustra en el siguiente ejemplo, en la cual las can-
tidades están en partes en peso.

EJEMPLO 20

25

Preparación de un polvo para espolvorear

Producto del Ejemplo 4	10
Talco en polvo	90

30 Los ingredientes anteriores se mezclan en un moli-
no-mezclador mecánico y se muelen hasta que se obtiene un

28 SEP

polvo homogéneo libremente fluyente del tamaño de partícula deseado. Este polvo, es apropiado para su aplicación directa al lugar infestado de mala hierba.

Los herbicidas de este invento, pueden aplicarse en cualquier manera, sabida en la técnica. La concentración de los nuevos compuestos de este invento, en las composiciones herbicidas, variará grandemente con el tipo de formulación y el fin para el cual se proyecta, pero generalmente, las composiciones herbicidas variarán de 0,05 aproximadamente a 95% aproximadamente en peso, de los compuestos activos de este invento. En una realización preferida de este invento, las composiciones herbicidas, comprenderán de 5 aproximadamente a 75% aproximadamente en peso, del compuesto activo. Las composiciones, pueden comprender también tales substancias adicionales, como otros pesticidas, esparcidores, adhesivos, espesadores, fertilizantes, activadores, agentes sinérgicos y semejantes.

Las malas hierbas son plantas indeseables en su crecimiento, las cuales, no se desean, no tienen valor económico e interfieren con la producción de cosechas cultivadas o con el bienestar del animal de granja. Se conocen muchos tipos de malas hierbas, que incluyen malas hierbas de ciclo anual, tal como *Amaranthus Retroflexus*, spp, *Chenopodium Album*, *Setaria Glauca*, *Digitaria Sanguinalis*, *Brassica Arvensis*, *Thlaspi arvense*, *Lolium* spp., *Bromus Mollis*, *Stellaria Media* y *Polygonum Pensylvanicum*? bianuales, tales como *Daucua Carota*, *Actium Lappa*, *Verbascum Thapsus*, *Malva Silvestris*, *Echium Vulgare*, *Cirsium Vulgare*, *Cynoglossum Officinals*, *Verbascum Blattaria*, *Carduus* spp; o perennes tales como *Lychnis Alba*, *Lolium Perenne*, *Agropyron Repens*,



Sorghum Halepense, Cirsium Arvense, Convolvulus spp, Cynodon Dactylon, Rumex Acetosa, Cerastium Arvense, y Barba-
rea Verna. De forma similar, tales malas hierbas pueden cla-
sificarse como de hoja ancha o gramíneas. Es deseable econo-
micamente controlar el crecimiento de tales malas hierbas,
5 sin perjudicar las plantas beneficiosas o el animal de gran-
ja.

Los nuevos compuestos de este invento, son parti-
cularmente valiosos para el control de la mala hierba, por-
10 que son tóxicos para muchas especies y grupos de malas hier-
bas, mientras son relativamente no tóxicos para muchas plan-
tas beneficiosas. El método de este invento, para el control
de las malas hierbas, comprende poner en contacto dichas ma-
las hierbas con una composición herbicida, que comprende un
15 material de soporte inerte, y como ingrediente activo esen-
cial, en una cantidad que es herbicidamente tóxica para di-
chas malas hierbas, un compuesto de este invento. La canti-
dad exacta requerida de compuesto, dependerá de una serie
de factores, que incluyen la resistencia de las especies -
20 particulares de malas hierbas, tiempo atmosférico, método
de aplicación, el tipo de plantas beneficiosas en la misma
área, y semejantes. Así, mientras la aplicación de hasta só-
lo 70 gr. o 140 gr. aproximadamente de un compuesto activo
por Ha., puede ser suficiente para un buen control de una
25 ligera infestación de malas hierbas, que crecen en condicio-
nes adversas, puede requerirse la aplicación de 1,2 kg., o
más de compuesto activo por Ha., para el buen control de
una infestación densa de malas hierbas resistentes, que cre-
cen en condiciones favorables.

30 La toxicidad herbicida de los nuevos compuestos



de este invento, puede ilustrarse por muchas de las técnicas de ensayo establecidas conocidas por el especialista. Por ejemplo, composiciones concentradas emulsionables, pueden diluirse con agua a concentraciones equivalentes a 4,5

5 kg. del compuesto activo por Ha. Duplicados de macetas de papel, llenas, mezcla de arena y tierra vegetal, se sembraron con malas hierbas; e inmediatamente después de sembrarlas, la superficie del suelo de cada maceta se roció con una solución de ensayo apropiadamente diluida. El crecimiento

10 nimiento de la mala hierba, se mantiene con luz artificial y con una irrigación que se obtiene colocando las macetas porosas en una pequeña cantidad de agua, en bandejas de acero inoxidable. Las malas hierbas se observan durante una semana a 10 días; y se anotan el porcentaje muerto, dañado y reducción de la posición erguida. Los resultados

15 indican un orden elevado de actividad herbicida de los compuestos de este invento. Pueden usarse también, ensayos comparables para antes de la plantación o para después del brote.

20 La toxicidad de los compuestos de este invento, con respecto a las malas hierbas, puede demostrarse por una variedad de técnicas de ensayo, conocidas por el especialista. En una serie de experimentos, los compuestos de ensayo formulados como emulsiones acuosas, se rociaron a distintas

25 concentraciones sobre la superficie del suelo que había sido sembrada menos de 24 horas antes, con semillas de plantas de cosecha y malas hierbas. Después del rociado, los recipientes del suelo se colocaron en el invernadero y fueron irradiados con luz y calor suplementarios, según lo necesitasen y regados diariamente o con más frecuencia. Se de-

30

terminó el tipo y severidad del daño a cada planta y ma-
 la hierba a los 15 a 20 días, después de los tratamien-
 tos del suelo. El grado del daño se valuó en una escala
 de 0 a 10 como sigue: 0 = sin daño; 1,2 = daño ligero;
 5 3,4 = daño moderado; 5,6 = daño moderadamente severo;
 7,8,9= daño severo; 10 = muerte. Algunos de los resulta-
 dos de estos ensayos, se presentan en las tablas siguien-
 tes:

10 TABLA I - DIGITARIA SANGUINALIS

	<u>Producto químico de ensayo</u>	<u>Concentración¹</u>	<u>Grado del daño</u>
	Producto del Ejemplo 2	4,8	9
15	" " " 2	9,6	10
	" " " 4	2,4	9
	" " " 4	9,6	10
	" " " 5	2,4	8
	" " " 5	9,6	10
20	" " " 6	2,4	9
	" " " 6	9,6	8
	" " " 9	2,4	7
	" " " 9	9,6	9
	Control	0	0

25 ¹Siempre que se de la concentración ésta es en kilos del pro-
 ducto químico de ensayo actual por Ha.

315239



TABLA II - RUMEX 5 pp

	<u>Producto químico de ensayo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Grado de daño</u>
	Producto del Ejemplo 4	2,4	9
5	" " " 4	9,6	10
	" " " 5	2,4	9
	" " " 5	9,6	10
	" " " 12	2,4	9
	" " " 12	9,6	10
10	" " " 17	2,4	10
	" " " 17	9,6	10
	" " " 18	2,4	10
	" " " 18	9,6	10
	Control	0	0
15			

TABLA III - BRASSICA Y SYSIMERIUM

	<u>Producto químico de ensayo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Grado de daño</u>
	Producto del Ejemplo 2:	4,3	7
20	" " " 2	9,6	8
	" " " 4	2,4	9
	" " " 4	9,6	10
	" " " 5	2,4	9
	" " " 5	9,6	9
25	" " " 9	2,4	8
	" " " 9	9,6	9
	" " " 12	2,4	9
	" " " 12	9,6	10
	" " " 17	2,4	8
30	" " " 17	9,6	9



<u>Producto químico de ensayo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Grado de daño</u>
Producto del ejemplo 18	2,4	9
" " " 18	9,6	9
Control	0	0

5

TABLA IV - AMARANTHUS RETROFLEXUS

<u>Producto químico de ensayo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Grado de daño</u>
Producto del Ejemplo 2	4,8	6
10 " " " 2	9,6	9
" " " 4	2,4	10
" " " 4	9,6	10
" " " 5	2,4	10
" " " 5	9,6	10
15 " " " 6	2,4	9
" " " 6	9,6	8
" " " 9	2,4	9
" " " 9	9,6	10
" " " 12	2,4	9
20 " " " 12	9,6	10
" " " 17	2,4	9
" " " 17	9,6	10
" " " 18	2,4	9
" " " 18	9,6	10
25 Control	0	0

TABLA V - AFUTILON THEOPHRASTI

<u>Producto químico de ensayo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Grado de daño</u>
Producto del Ejemplo 4	2,4	9
30 " " " 4	9,6	



<u>Producto químico de ensayo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Grado de daño</u>
Producto del Ejemplo 12	2,4	10
" " " 12	9,6	10
" " " 18	2,4	9
5 " " " 18	9,6	10
Control	0	0

Otra serie de ensayos que se llevaron a cabo para mostrar la toxicidad de los compuestos de este invento, fué formular los compuestos de ensayo como emulsiones acuosas y rociarlos a varias concentraciones sobre las hojas de las plantas de cultivo y malas hierbas, que han alcanzado un tamaño determinado. Después de rociarse las plantas, se colocaron en un invernadero y se regaron o diariamente o con más frecuencia. El agua no se aplicó a las hojas de las plantas tratadas. Se determinaron el tipo y severidad del daño de cada planta y mala hierba trece días después de haber sido tratadas las plantas. El grado de daño se graduó sobre la misma base que en las series anteriores. Algunos de los resultados de estos ensayos, se presentan en las tablas siguientes:

TABLA VI - RUMEX 5 pp

<u>Producto químico de ensayo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Grado de daño</u>
Producto del Ejemplo 4	2,4	8
" " " 4	9,6	10
" " " 5	2,4	9
" " " 5	9,6	10
" " " 6	2,4	9



	<u>Producto químico de ensayo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Grado de daño</u>
	Producto del Ejemplo 9	2,4	9
	" " " 9	9,6	9
5	" " " 18	2,4	7
	" " " 18	9,6	10
	Control	0	0

TABLA VII - BRASSICA Y SYSIMBRIUM

	<u>Producto químico de Ensayo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Grado de daño</u>
	Producto del Ejemplo 4	2,4	9
	" " " 4	9,6	10
	" " " 6	2,4	10
15	" " " 6	9,6	10
	" " " 9	2,4	8
	" " " 9	9,6	8
	" " " 12	2,4	8
	" " " 12	9,6	9
20	Control	0	0

TABLA VIII - AMARANTHUS RETROFLEXUS

	<u>Producto químico de ensayo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Grado de daño</u>
	Producto del Ejemplo 4	2,4	10
25	" " " 4	9,6	10
	" " " 5	2,4	7
	" " " 5	9,6	10
	" " " 6	2,4	8
	" " " 6	9,6	9
30	" " " 9	2,4	9



<u>Producto químico de ensayo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Grado de daño</u>
Producto del Ejemplo 9	9,6	10
Control	0	0

5

10

Los resultados de estas dos series de experimentos, fueron particularmente significativos, en vista del hecho de que los compuestos de ensayo en practicamente todos los casos, mostraban pequeña o ninguna toxicidad, lo mismo para maiz y el trigo, en dosis tan altas como 9,6 kg/Ha. Los compuestos son, por ello, particularmente valiosos para el control selectivo de las malas hierbas, en tales plantas de cultivo comerciales.

15

20

25

El 2-metoxi-3,6-diclorobencil alcohol, se ensayó también como un aficida sistemático. Este compuesto se disolvió en acetona y luego se dispersó en agua a una concentración de 100 partes por millón. Las plantas huésped infestadas con áfidos adultos del guisante, fueron desarraigadas, se limpiaron de tierra por lavado y se colocaron en un recipiente de vidrio conteniendo 100 cc. del compuesto de ensayo disperso. Se colocó una hoja de aluminio alrededor del tallo y recipiente de la planta, para reducir el posible escape de los vapores tóxicos de la dispersión a ensayar. Luego, las plantas en ensayo, se mantuvieron en el invernadero durante 72 horas y se observaron para la efectividad aficida sistemática. Se utilizaron tres muestras iguales. El porcentaje de mortalidad fué del 90%.

30

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fechas 13 de Julio de 1.964 y 3 de Septiembre de 1.964, bajo los Nos. 382,337 y 394.317, se acoge a los beneficios del artículo



51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

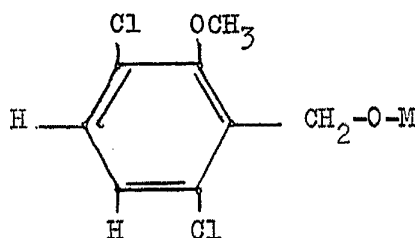
5

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

10

1.- Un procedimiento para preparar un pesticida, por ejemplo, una composición herbicida, la cual se caracteriza por formar la composición de forma que contiene un compuesto de fórmula:

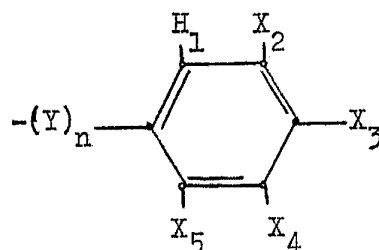
15



20

en la cual M se selecciona de entre el grupo que consta de hidrógeno y $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R}$, en la cual R contiene de 1 a 18 átomos de carbono y se selecciona de entre el grupo que consta de alquilo, haloalquilo y tioalquilo y

25



en la cual, Y se selecciona de entre el grupo que consta

30



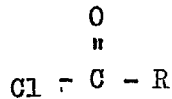
de $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{Z}}{\text{O}}-$, $-\overset{\text{Z}}{\text{C}}\text{H}-$, y $-\text{S}-$, n es un número entero de 0 a 1, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 se seleccionan independientemente de entre el grupo que consta de hidrógeno, halógeno, alquilo, y radicales alcoxi, Z es un grupo alquilo más bajo no substituído.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto empleado es de la fórmula indicada, en la cual X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 , se seleccionan independientemente de entre el grupo que consta de hidrógeno, cloro, metilo y radicales metoxi.

3.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto empleado es 2'-metil-4'-clorofenoxiacetato de 2-metoxi-3,6-diclorobencil; dicloroacetato de 2-metoxi-3,6-diclorobencil; 2'4'diclorofenoxiacetato de 2-metoxi-3,6-diclorobencil; 2'-metoxi-3',6'-diclorobencil de 2-metoxi-3,6-diclorobencil; benzoato de 2-metoxi-3,6-diclorobencil; feniltiocarbonato de 2-metoxi-3,6-diclorobencil; metiltiocarbamato de 2-metoxi-3,6-diclorobencil; alfa, 2'-dimetil-4-clorofenoxiacetato de 2-metoxi-3,6-diclorobencil; o alcohol 2-metoxi-3,6-diclorobencil.

4.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el compuesto activo se emplea en una cantidad que es perjudicial para las semillas y plantas de las malas hierbas o que es herbicidamente tóxica para la vida de la planta indeseable.

5.- El procedimiento para preparar un compuesto como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por hacer reaccionar 2-metoxi-3,6-diclorobencil alcohol y un cloruro de ácido de la fórmula:



en la cual R tiene el mismo significado como en la reivindicación 1.

5 6.- El procedimiento de la reivindicación 5, caracterizado porque se hacen reaccionar aproximadamente iguales porciones moleculares del alcohol y del cloruro de ácido.

10 7.- El procedimiento de la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque el alcohol se forma haciendo reaccionar metil-2-metoxi-3,6-diclorobenzoato con hidruro de aluminio-litio en éter anhidro.

15 8.- El procedimiento de la reivindicación 7, caracterizado porque el ácido 3,6-diclorosalicílico en acetona, se pone en contacto con carbonato potásico y sulfato de dimetilo y la mezcla se mantiene a reflujo, se enfria y filtra, y el producto se destila a vacío para obtener el 2-metoxi-3,6-diclorobenzoato de metilo.

20 9.- Un procedimiento para preparar un pesticida, por ejemplo, una composición herbicida.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de veinticinco hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 SEP. 1965

Alcalde de Euzabara
Por Poder
[Signature]

315239