



407209

Int. Cl.ª: C07D/A01N

M E M O R I A        D E S C R I P T I V A  
de una Patente de Invención a nombre de:  
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-  
lidad alemana, domiciliada en 1 BERLIN  
65 Müllerstrasse 170-172 y en 4619  
BERGKAMEN Waldstrasse 14, (Alemania); por:  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMI  
DAS DE ACIDO FENOXICARBOXILICO DE EFECTO  
HERBICIDA".

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a un procedimiento para la  
preparación de nuevas amidas de ácido fenoxicarboxílico de efec  
to herbicida.

5 Ya son conocidos derivados de ácido fenoxicarboxíli-  
co con efecto herbicida. A éstos pertenecen, por ejemplo, el  
ácido 4-clorofenoxiacético, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético  
y el ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (memorias de Patentes  
alemanas números 915.876 y 940.946) así como el ácido  $\alpha$ -(4-



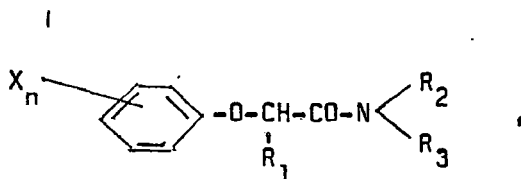
cloro-2-metilfenoxi)-propiónico (memoria de patente alemana número 1.064.286), todos los cuales han sido incorporados a la práctica con gran éxito.

5 Como sustancias activas para la represión de malas hierbas se propusieron además las correspondientes amidas de los ácidos citados, por ejemplo 2,4,5-triclorofenoxi-acetamida (memoria de patente francesa número 927.223).

10 Estos derivados tienen no obstante la desventaja de que les falta el efecto, o sólo tienen un efecto insuficiente contra especies de malas hierbas monocotiledóneas, tales como por ejemplo mijo-Echinochloa crus galli, que está muy propagado en cultivos de arroz.

15 El invento tuvo por lo tanto la misión de desarrollar un agente especialmente activo contra especies de malas hierbas monocotiledóneas en cultivos de arroz.

Se ha encontrado ahora que compuestos de la fórmula general



en donde

- 20  $R_1$  representa hidrógeno o metilo,
  - $R_2$  representa tiazolilo-(2), 2-tiazolinilo-2, o tiazolilo-(2) ó tiazolinilo-(2) sustituidos por alcoholo,
  - $R_3$  representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado alifático, preferiblemente alcoholo inferior o alqueno inferior; y
- 25



$X_n$  representa hidrógeno y/o alcoholo y/o halógeno y n representa un número entero de 1 a 3,

son activos como herbicidas y pueden ser utilizados especialmente para combatir especies de mijo en cultivos de arroz.

5 Como sustituyentes del radical fenilo designados por X en la fórmula general se han de entender, en calidad de radicales fenilo, por ejemplo, los radicales metilo, etilo, etc. y en calidad de halógenos, por ejemplo, cloro, bromo, etc.

10 El radical fenilo puede estar sustituido por radicales iguales o por radicales diferentes entre sí, prefiriéndose la posición 4, la posición 2,4 y la posición 2,4,5.

Como radicales fenilo apropiados se pueden citar por esta razón, por ejemplo, los radicales 4-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2,4,5-triclorofenilo y 2-metil-4-clorofenilo.

15 En calidad de radicales hidrocarbonados alifáticos entran en consideración preferiblemente: alcoholo inferior, por ejemplo metilo, etilo o propilo, y alqueno inferior, por ejemplo alilo o butenilo.

20 Los compuestos obtenidos de acuerdo con el procedimiento objeto del invento poseen propiedades herbicidas dignas de mención. Así, con ellos se pueden combatir sorprendentemente las malas hierbas de cultivos anegados de arroz que son insensibles frente a los conocidos derivados herbicidas de ácido fenoxicarboxílico. Esta actividad especial se extiende, por ejemplo, frente a mijo= Echinochloa crus galli, que es destruido sin da-

25 ño para las plantas de arroz.

En este caso hay que hacer resaltar de modo especial



que esta mala hierba extraordinariamente perjudicial puede ser combatida incluso con un tratamiento hasta la tercera etapa foliar, mientras que los herbicidas conocidos con igual sentido de efecto solo son activos antes del brote de las semillas o poco tiempo después de este brote.

5

Por estas razones, los compuestos obtenidos de acuerdo con el procedimiento objeto del invento, con su posibilidad de aplicación hasta varias semanas después del trasplante, ofrecen un espacio de tiempo de tratamiento muchísimo mayor que los herbicidas conocidos.

10

Además de ello, se pueden combatir también otras numerosas malas hierbas, de las cuales se pueden citar, por ejemplo, las siguientes: *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*, *Matricaria chamomilla*, *Lamium amplexicaule*, *Ipomoea purpurea*, *Polygonum lapathifolium*, *Centaurea cyanus*, *Amaranthus retroflexus*, *Chrysanthemum segetum* y *Setaria italica*.

15

Dependiendo de la constitución y del modo de aplicación, muchos de los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento son tolerados sin daño para la planta también por otras plantas de cultivo, tales como por ejemplo maíz y patata.

20

Las cantidades empleadas oscilan, dependiendo del sector de utilización y del tipo de malas hierbas, entre aproximadamente 0,5 y 3 kg. de sustancia activa/Ha.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento pueden ser utilizados o bien solos, o bien en mezcla entre sí, o bien en mezcla con otras sustancias activas. Eventualmente se pueden añadir, dependiendo de la finalidad

25



deseada, otros agentes protectores de las plantas o pesticidas, por ejemplo fungicidas, nematocidas o agentes de otro tipo.

También es posible por ejemplo una adición de fertilizantes.

Si se considera una ampliación del espectro de efecto, se pueden añadir también otros herbicidas, pero entonces, naturalmente, no siempre se conserva la selectividad. Como componentes de la mezcla activos como herbicidas son apropiadas, por ejemplo, sustancias activas de los grupos de los ésteres de ácido carbamídico y tiocarbamídico, de las anilinas y anilidas sustituidas, triazinas, amino-triazoles, diazinas, tales como uracilos, por ejemplo 3-ciclohexil-5,6-trimetilenuracilo, 1-fenil-4-amino-5-cloropiridazona-(6), ácidos carboxílicos y ácidos halogenocarboxílicos alifáticos, ácidos benzoicos y ácidos fenilacéticos halogenados, ácidos ariloxicarboxílicos, hidrazidas, amidas, nitrilos, ácidos halogenocarboxílicos, por ejemplo ácido 2,2-dicloropropiónico o sus sales, ácido tetrafluoropropiónico o sus sales, ésteres de dichos ácidos carboxílicos, ureas, 2,3,6-triclorobenciloxipropanol, agentes que contienen tiocianato, éteres, especialmente difeniléteres sustituidos, benzimidazoles, quinazolinas, derivados de dipiridilio, oxadiazinas sustituidas y oxadiazolinas sustituidas, tiadiazoles y tiadiazinas sustituidas, así como benzoxacinas y otras.

Dependiendo de la finalidad de utilización pueden añadirse también otras sustancias, debiéndose entender como tales, por ejemplo, también aditivos no fitotóxicos, que con herbicidas pueden proporcionar un aumento sinérgico del efecto, tales como agentes humectantes, emulgentes disolventes, aditivos oleosos etc.



Convenientemente, las sustancias activas obtenidas por el procedimiento de acuerdo con el invento o sus mezclas son utilizadas en forma de preparados, tales como polvos, agentes para espolvorear, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, con adición de vehículos o diluyentes líquidos y/o sólidos y eventualmente de agentes humectantes, adhexivos, emulgentes y/o auxiliares de la dispersión.

Vehículos líquidos apropiados son, por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexanona, isoforona, y además fracciones de aceite mineral.

Como vehículos sólidos son apropiados tierras minerales, por ejemplo Tonsil, gel de sílice, talco, caolin, arcilla de atapulgita, piedra caliza, ácido silícico y productos vegetales, por ejemplo harina.

En cuanto a sustancias tensioactivas pueden citarse por ejemplo, ligninsulfonato de calcio, polioxietilen-octilfeniléteres, ácidos naftalensulfónicos y sus sales, ácidos fenol sulfónicos y sus sales, condensados de formaldehido, alcohol graso-sulfatos y ácidos bencenosulfónicos sustituidos y sus sales.

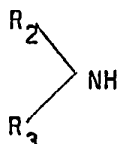
La proporción de la o de las sustancias activas en los diferentes preparados puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, los agentes contienen aproximadamente 20 a 80 % en peso de sustancias activas, aproximadamente 80 a 20 % en peso de vehículos líquidos o sólidos así como eventualmente hasta 20 % en peso de sustancias tensioactivas.



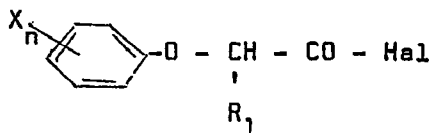
La preparación de los agentes puede efectuarse de ma-  
 nera usual, por ejemplo con agua como vehículo en cantidades de  
 caldo de pulverización de 100 hasta 1000 litros / Ha. Para la  
 total represión de malas hierbas pueden aplicarse en ciertos  
 5 casos cantidades de caldo de pulverización necesarias mayores  
 de 1000 litros/Ha. Una aplicación de los agentes según el lla-  
 mado "procedimiento de volumen ultra bajo" es también posible,  
 así como la aplicación de éstos en forma de los llamados micro  
 granulados.

10 Los compuestos de acuerdo con el invento pueden ser  
 preparados, por ejemplo por acilación de derivados de 2-amino-  
 tiazol o 2-aminotiazolina con halogenuros de ácido, anhídridos  
 de ácido o ésteres de ácido.

La preparación de los compuestos de acuerdo con el in-  
 15 vento se caracteriza, por reacción de un compuesto de la fórmula  
 general



20 a) con un halogènuro de ácido de la fórmula general



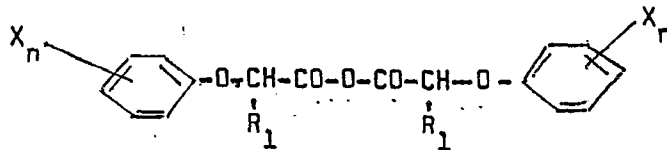
eventualmente en presencia de un aceptador de ácidos, tal co-  
 mo por ejemplo una base orgánica o inorgánica, por ejemplo



triethylamina, carbonato de sodio o lejía de sosa, y de un disolvente, por ejemplo tetrahydrofurano, dioxano, dimetilformamida o agua; o

b) con un anhídrido de ácido de la fórmula general

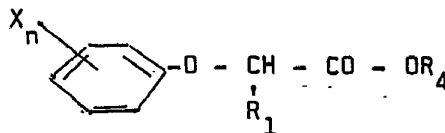
5



eventualmente en presencia de un aceptador de ácidos, por ejemplo piridina o N,N-dimetilanihina, y de un disolvente, por ejemplo tetrahydrofurano o dioxano; o

10

c) con un éster de ácido de la fórmula general



eventualmente en presencia de un disolvente, por ejemplo tetrahydrofurano o dioxano, teniendo R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y X<sub>n</sub> los significados arriba indicados, representando Hal halógeno, por ejemplo cloro, y significando R<sub>4</sub> un radical alcohilo inferior, por ejemplo metilo o etilo.

15

Los siguientes ejemplos explican la preparación de los compuestos de acuerdo con el invento.

20



N-tiazolil-(2)-4-clorofenoxiacetamida

5 A una solución de 9,13 g. de 2-aminotiazol y 11,1 ml. de trietilamina en 150 ml. de tetrahidrofurano se añaden gota a gota con agitación 16,4 g. (0,08 moles) de cloruro de 4-clorofenoxiacetilo. Una vez terminada la reacción se añaden 300 ml. de agua. se agita bien a fondo, se filtra con succión y se lava con agua. Punto de fusión: 149-150°C. Rendimiento: 20,6 g. = 93 % de la teoría.

10 Amida de ácido N-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico.

15 3,29 g. (0,008 moles) de anhídrido de ácido  $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico y 2,0 g. de 2-aminotiazol son puestos en ebullición durante 30 minutos en aproximadamente 20,0 ml. de tetrahidrofurano. Después de la evaporación del tetrahidrofurano el residuo es disuelto en acetato de etilo y agua, la fase orgánica es lavada con lejía de sosa diluída y con ácido clorhídrico diluído, es secada con sulfato de magnesio y concentrada por evaporación bajo presión reducida. El residuo cristaliza en un poco de éter isopropílico.

20 Punto de fusión: 88 - 91°C.

Rendimiento: 1,35 g. = 57 % de la teoría.

N-metilamida de ácido N-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico

A una solución de 6,84 g. (0,06 moles) de 2-metilamino



tiazol y 7,7 ml de trietilamina en 100 ml de tetrahidrofureno se añaden con agitación gota a gota 11,65 g. (0,05 moles) de cloruro de 2-(2-metil-4-clorofenoxi)propionilo, subiendo la temperatura a 40°C. Se agita posteriormente durante 30 minutos a la temperatura ambiente. Luego se vierte en 500 ml de agua helada, se extrae con acetato de etilo, la fase orgánica se lava con agua, con un poco de ácido clorhídrico diluido y nuevamente con agua, se seca con sulfato de magnesio y se concentra por evaporación bajo presión reducida.

5

10

Punto de fusión: 68 - 70°C.

Rendimiento: 13,5 g. = 87 % de la teoría.

En la siguiente tabla se especifican otros compuestos obtenidos de acuerdo con el invento.

15	Compuestos obtenidos de acuerdo con el invento.	Constante física
	N-tiazolinil-(2)-4-clorofenoxiacetamida	p. de f.: 179 - 180°C
	N-tiazolinil-(2)-2,4-diclorofenoxiacetamida	p. de f.: 148-149°C
20	Amida de ácido N-tiazolinil-(2)-α-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	p. de f.: 122-124°C
	N-tiazolinil-(2)-2,4,5-triclorofenoxiacetamida	p. de f.: 197-200°C
25	N-tiazolinil-(2)-(2-metil-4-clorofenoxi)-acetamida	p. de f.: 142-144°C
	Amida de ácido N-tiazolinil-(2)-α-(4-clorofenoxi)-propiónico	p. de f.: 122-123°C
	Amida de ácido N-tiazolinil-(2)-α-(2,4,5-triclorofenoxi)-propiónico	p. de f.: 171-172°C
30	Amida de ácido N-tiazolinil-(2)-α-(2-metil-4-cloro-fenoxi)-propiónico	p. de f.: 120°C

407209<sup>80</sup>



Compuestos obtenidos de acuerdo con el invento

Constante física

	N-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxi-acetamida	p. de f.: 174-175°C
5	N-tiazolil-(2)-2,4,5-triclorofenoxi-acetamida	p. de f.: 183-186°C
	N-tiazolil-(2)-(2-metil-4-clorofenoxi)-acetamida	p. de f.: 160-161°C
	Amida de ácido N-tiazolil-(2)-α-(4-clorofenoxi)-propiónico	p. de f.: 145-146°C
10	Amida de ácido N-tiazolil-(2)-α-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	p. de f.: 83-84,5°C
	Amida de ácido N-tiazolil-(2)-α-(2,4,5-triclorofenoxi)-propiónico	p. de f.: 122-124°C
15	N-metilamida de ácido N-tiazolil-(2)-4-clorofenoxiacético	p. de f.: 113-115°C
	N-metilamida de ácido N-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	p. de f.: 102-103°C
	Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-4-clorofenoxiacético	p. de f.: 92-93°C
20	Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	p. de f.: 88-89°C
	Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-(2-metil-4-clorofenoxi)-acético	p. de f.: 139-140°C
25	N-metilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-4-clorofenoxiacético	p. de f.: 124-125°C
	N-metilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	p. de f.: 156-157°C
	N-metilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-(2-metil-4-clorofenoxi)-acético	p. de f.: 145-146°C
30	N-etilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	p. de f.: 110-111°C
	N-etilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-(2-metil-4-clorofenoxi)-acético	p. de f.: 115-117°C
35	N-metilamida de ácido N-tiazolil-(2)-α-(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	p. de f.: 68-70°C
	Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-α-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	p. de f.: 81-83°C
	Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-α-(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	n <sup>20</sup> <sub>D</sub> = 1,5480



407209

Compuestos obtenidos de acuerdo con el invento

Constante física

	N-metilamina de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	p. de f. : 53-55°C
5	N-etilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	$n_D^{20} = 1,5523$
	N-alilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	$n_D^{20} = 1,5551$
10	N-metilamida de ácido N-2-tiazolinil-(2)-4-clorofenoxiacético	p. de f. : 98-99°C
	N-metilamida de ácido N-2-tiazolinil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	p. de f. : 122-123°C
	N-etilamida de ácido N-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	p. de f. : 103-104°C
15	N-alilamida de ácido N-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético.	p. de f. : 63-66°C
	N-alilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	p. de f. 112-114°C
20	N-alilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	$n_D^{20} = 1,5611$
	N-alilamida de ácido N-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	$n_D^{20} = 1,5709$
	N-etilamida de ácido N-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	$n_D^{20} = 1,5859$

25 Se trata de sustancias cristalinas incoloras e inodoras, que por ejemplo son insolubles en agua y bencina y son solubles en acetona, tetrahidrofurano, dimetilformamida, ciclohexanona e isofo-rona.

30 Los productos de partida para la preparación de los com-puestos son de por sí conocidos o pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos.

De los siguientes ejemplos se deduce el efecto herbicida de los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento en comparación con herbicidas conocidos.

407209



EJEMPLO 1

5

En el invernadero, las plantas de ensayo especificadas a continuación fueron tratadas según el procedimiento de antes de brote con los agentes a utilizar de acuerdo con el invento en una dosificación de 3 kg. de sustancia activa/Ha. Los agentes fueron pulverizados homogéneamente en forma de suspensión acuosa en cantidad de 500 litros/Ha.

Los resultados encontrados muestran que los agentes de acuerdo con el invento tienen un amplio espectro de efecto.

Compuestos obtenidos de acuerdo con el invento	Maiz	Patata	Col medular	Coliflor	Remolacha azucarera	Zanahoria	Cebolla	Pepino	Alfalfa	Algodón	Stellaria Media	Senecio vulgaris	Matricaria Chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amarantus retroflexus	Polygonum lapathifolium	Panicum crus galli	Setaria itálica
N-tiazolínil-(2)-4-cloro fenoxiacetamida	9	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-tiazolínil-(2)-2,4-diclorofenoxiacetamida	10	10	0	0	0	0	0	3	0	-	3	1	2	4	0	1	-	-	-
N-tiazolínil-(2)-2,4,5-triclorofenoxiacetamida	-	-	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-tiazolínil-(2)-(2)-metil-4-clorofenoxi)-acetamida	10	-	0	0	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0
Amida de ácido N-tiazolínil-(2)-α-(4-clorofenoxi)-propiónico	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	-	-	-	-	-	5	0
Amida de ácido N-tiazolínil-(2)-α-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0
Amida de ácido N-tiazolínil-(2)-α-(2,4,5-triclorofenoxi)-propiónico	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0	1	0	0	1	0
Amida de ácido N-tiazolínil-(2)-α-(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	-	-	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0

407209



Compuestos obtenidos de acuerdo con el invento	Maiz	Patata	Col medular	Coliflor	Remolacha azucarera	Zanahoria	Cebolla	Pepino	Alfalfa	Algodón	Stellaria Media	Senecio vulgaris	Matricaria Chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amarantus retroflexus	Polygonum lepathifolium	Panicum crus galli	Setaria itálica
N-tiazolil-(2)-4-clorofenoxi acetamida	10	10	0	0	0	0	0	2	0	0	5	1	0	0	0	0	0	0	0
N-tiazolil-(2)-2,4-diclorofe noxiacetamida	10	10	0	2	1	0	1	-	0	-	-	1	0	-	0	1	1	0	0
N-tiazolil-(2)-2,4,5-tricloro fenoxiacetamida	10	-	0	0	0	0	0	0	2	-	0	-	4	0	0	3	0	-	-
N-tiazolil-(2)-(2-metil-4-clo rofenoxi)-acetamida	10	10	0	0	0	0	1	2	0	-	-	4	5	4	2	1	3	-	-
Amida de ácido N-tiazolil-(2) -α-(4-clorofenoxi)-propiónico	10	10	1	4	3	2	2	-	2	-	3	0	-	-	-	-	5	-	-
Amida de ácido N-tiazolil-(2) -α-(2,4-diclorofenoxi)-pro- piónico	10	-	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	2	0	0	1	0
Amida de ácido N-tiazolil-(2) -α-(2,4,5-triclorofenoxi)-pro piónico	10	-	0	0	0	1	1	0	0	-	0	-	3	0	0	0	1	-	-
Amida de ácido N-tiazolil-(2) -α-(2-metil-4-clorofenoxi)- propiónico	10	-	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1
No tratado	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

0 = totalmente destruído  
10 ≡ no dañado

407209





EJEMPLO 2

En el invernadero se sembraron, en macetas llenas con tierra, mijo (*Echinochloa crus galli*) y arroz acuático.

Después del brote de las plantas de mijo y de arroz se aguardó hasta el desarrollo de éstas a las etapas foliares 2ª a 3ª. Después de ello las macetas fueron puestas bajo agua a 6 cm. de profundidad, de manera que las plantas de mijo y de arroz se encontraban bajo agua en una parte mayor o menor. Después del anegamiento se efectuó una pulverización en la superficie con las sustancias activas abajo especificadas en una cantidad empleada de 1 kg. de sustancia activa / Ha., suspendida o disuelta en 500 litros de agua/Ha. También después de la pulverización se mantuvo el anegamiento hasta el final del ensayo. 2 semanas después del tratamiento se evaluó el grado de daño para las plantas, de acuerdo con el esquema de evaluación de 0 a 10, en donde 0 significa "totalmente destruido" y 10 significa "no dañado".

Tal como puede verse en la tabla, los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento se mostraron claramente superiores, en cuanto al efecto herbicida sobre mijo y en cuanto a la compatibilidad para el arroz, a agentes normales ensayados a título comparativo.

407209



Compuestos obtenidos de acuerdo con el invento

	Arroz	Mijo
N-tiazolinil-(2)-2,4-diclorofenoxiacetamida	10	0
5 N-tiazolinil-(2)-(2-metil-4-clorofenoxi)-acetamida	10	0
N-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacetamida	10	0
N-tiazolil-(2)-(2-metil-4-clorofenoxi)-acetamida	10	0

Agentes comparativos

10	Acido 2,4-diclorofenoxiacético	8	9
	Acido 2-metil-4-clorofenoxiacético	7	9
	Acido $\alpha$ -(4-cloro-2-metilfenoxi)-propiónico	8	9
	Acido 2,4,5-triclorofenoxiacético	9	8
	S-etil-hexahidro-1-H-azepin-1-carbotioato	10	3
15	Amida de ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético	7	7

0 = totalmente destruido;

10 = no dañado

EJEMPLO 3

En el invernadero las plantas de ensayo especificadas en la siguiente tabla fueron tratadas según el procedimiento de antes del brote con los agentes a utilizar de acuerdo con el invento en una dosificación de 3 kg. de sustancia activa/Ha. Los agentes fueron pulverizados de modo uniforme en forma de suspensión acuosa en cantidad de 500 litros/Ha.

Los resultados encontrados muestran que los agentes obtenidos de acuerdo con el invento tienen un amplio espectro de efecto.

Compuestos obtenidos de acuerdo con el invento	Maiz	Patata	Algodón	Alfalfa	Pepino	Cebolla	Zanahoria	Remolacha	Coliflor	Setaria itálica	Echinochloa crus galli	Ipomoea purpurea	Chrysanthemun segetum	Amarantus retroflexus	Centaurea cyanus	Lamium amplexicaule	Matricaria chamomilla	Senecio vulgaris	Stellaria media
N-metilamida de ácido N-tiazolil-(2)-4-clorofenoxiacético	10	10	5	0	0	0	0	3	0	0	1	0	0	1	1	1	0	0	1
N-metilamida de ácido N-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	10	-	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	-	1	1	5
Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-4-clorofenoxiacético	8	-	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	10	10	-	0	1	1	0	1	0	1	2	0	0	0	0	-	0	0	5
Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-(2-metil-4-clorofenoxi)-acético	10	10	-	0	4	1	0	1	1	-	-	2	1	-	4	5	3	5	-
N-metilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-4-clorofenoxiacético	10	-	-	2	1	1	1	3	0	4	0	0	1	0	-	3	0	0	-
N-metilamida de ácido N-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	10	-	4	0	0	1	1	0	0	-	3	0	0	4	0	1	3	2	1
Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	10	10	-	1	2	3	2	2	1	-	5	0	3	1	3	2	4	5	2

407209



Compuestos obtenidos de acuerdo con el invento	Maiz	Patata	Algodón	Alfalfa	Pepino	Cebolla	Zanahoria	Remolacha	Coliflor	Setaria italica	Echinochloa crus galli	Ipomoea purpurea	Chrysanthemum segetum	Amarantus retroflexus	Centaurea cyanus	Lamium amplexicaule	Matricaria chamomilla	Senecio vulgaris	Stellaria media
Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	-	-	0	0	1	1	1	1	0	-	2	0	0	2	1	1	3	0	1
N-metilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	10	-	-	3	4	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
N-metilamida de ácido N-2-tiazolínil-(2)-4-clorofenoxiacético	10	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
N-metilamida de ácido N-2-tiazolínil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	10	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	1
N-etilamida de ácido N-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	10	10	6	0	2	0	1	1	1	1	-	1	0	5	0	0	3	-	-
N-etilamida de ácido N-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	10	10	1	0	1	0	0	0	0	-	3	-	1	1	0	1	1	3	1

D = totalmente destruido

10 = no dañado



407209



EJEMPLO 4

En el invernadero se sembraron, en macetas llenas con tierra, mijo (*Echinochloa crus galli*) y arroz acuático.

Después del brote de las plantas de mijo y de arroz se esperó hasta el desarrollo de éstas a las etapas foliares 2º a 3º. Después de ello las macetas fueron puestas bajo agua a 6 cm. de profundidad, de manera que las plantas de mijo y de arroz se encontraban bajo agua en una parte mayor o menor. Después del anegamiento se efectuó una pulverización en la superficie con las sustancias activas especificadas en una cantidad empleada de 1 kg. de sustancia activa/Ha., suspendida o disuelta en 500 litros de agua/Ha. También después de la pulverización se mantuvo el anegamiento hasta el final del ensayo. 2 semanas después del tratamiento se determinó el grado de daño para las plantas y se avaluó de acuerdo con la clave de evaluación de 0 a 10, significando 0 "totalmente destruído" y 10 "no dañado".

Tal como se puede ver en la siguiente tabla, los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento se mostraron claramente superiores en cuanto al efecto herbicida sobre mijo y en cuanto a la compatibilidad para el arroz, a agentes normales ensayados a título comparativo.



Compuestos obtenidos de  
acuerdo con el invento

		Arroz	Mijo
	N-metilamida de ácido N-tiazolil-(2)-4-clorofenoxiacético	10	1
5	N-metilamida de ácido N-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	10	1
	Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-4-clorofenoxiacético	10	-
10	Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	10	0
	Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-(2-metil-4-clorofenoxi)-acético	10	0
	N-metilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-4-cloro-fenoxiacético	10	3
15	N-metilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	10	-
	N-metilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-(2-metil-4-clorofenoxi)-acético	10	-
20	N-etilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	10	0
	N-etilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-(2-metil-4-clorofenoxi)-acético	10	0
	N-metilamida de ácido N-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	10	0
25	Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	10	0
	N-metilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	10	4
30	N-metilamida de ácido N-2-tiazolinil-(2)-4-clorofenoxiacético	10	-
	N-metilamida de ácido N-2-tiazolinil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	8	3
	Amida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico	10	-
35	N-alilamida de ácido N-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	10	1
	N-alilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)-2,4-diclorofenoxiacético	10	1
40	N-alilamida de ácido N-4-metil-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	10	2
	N-alilamida de ácido N-tiazolil-(2)- $\alpha$ -(2,4-diclorofenoxi)-propiónico	10	2



5

Agentes comparativos	Arroz	Mijo
Amida de ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético	7	7
Acido α-(4-cloro-2-metilfenoxi)-propiónico	8	10
Acido 2-metil-4-clorofenoxiacético	6	7
Acido 2,4-diclorofenoxiacético	5	7

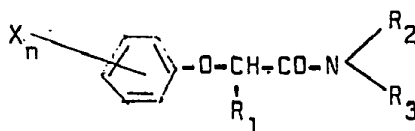
0 = totalmente destruido  
 10 = no dañado

-----N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

10

1.- Procedimiento para la preparacion de amidas de ácido fenoxicarboxílico de efecto herbicida de la fórmula general

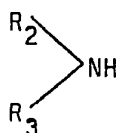


15

en la que R<sub>1</sub> representa hidrógeno o metilo; R<sub>2</sub> representa tiazolilo-(2), 2-tiazolinilo-(2) o tiazolilo-(2) o 2-tiazolinilo-(2) sustituidos por alcoholo; R<sub>3</sub> representa hidrógeno o un radical hidrocarbónico alifático, preferiblemente alcoholo inferior o alquenilo inferior; y X<sub>n</sub> representa hidrógeno y/o alcoholo y/o halógeno, y n representa

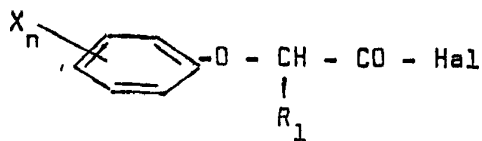
20

un número entero de 1 a 3, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general





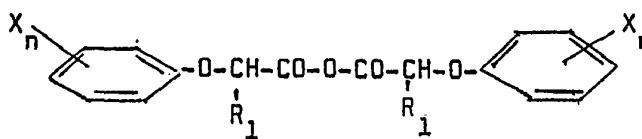
a) con un halogenuro de ácido de la fórmula general



5

eventualmente en presencia de un aceptador de ácidos y un disolvente; o

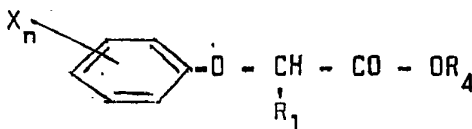
b) con un anhídrido de ácido de la fórmula general



10

eventualmente en presencia de un aceptador de ácidos y un disolvente; o

c) con un éster de ácido de la fórmula general



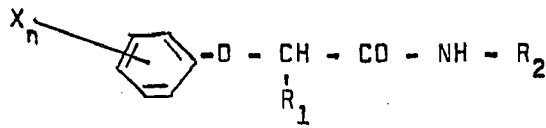
15

eventualmente en presencia de un disolvente, teniendo R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y X<sub>n</sub> los significados arriba indicados, representando Hal halógeno y significando R<sub>4</sub> un radical alcohilo inferior.

20

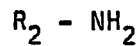
2.- Procedimiento según reivindicación anterior, caracterizado porque para la preparación de compuestos de la fórmula general

*Handwritten signature or initials.*

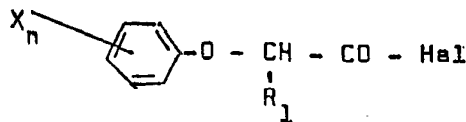


en la que  $R_1$  significa hidrógeno o metilo,  $R_2$  significa tiazolilo-(2) o 2-tiazolinilo-(2), X significa alcoholilo o halógeno y n significa un número entero de 1 a 3, se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general

5



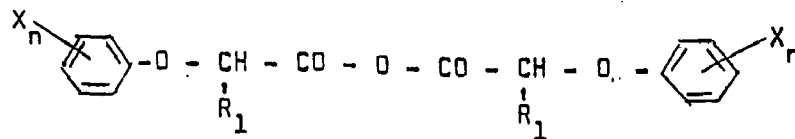
a) con un halogenuro de ácido de la fórmula general



10

eventualmente en presencia de un aceptador de ácidos y un disolvente; o

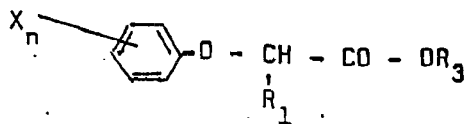
b) con un anhídrido de ácido de la fórmula general



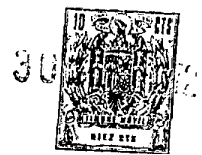
15

eventualmente en presencia de un aceptador de ácidos y un disolvente; o

c) con un éster de ácido de la fórmula general

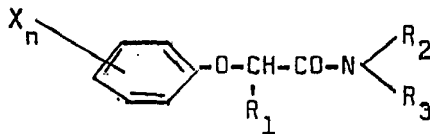


*Ray*



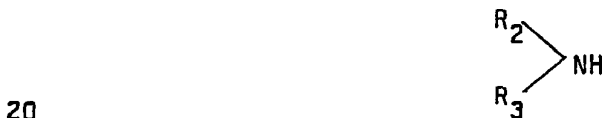
eventualmente en presencia de un disolvente, teniendo R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y X<sub>n</sub> los significados arriba indicados, representando Hal halógeno y significando R<sub>3</sub> un radical alcohilo inferior.

5. 3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la preparación de compuestos de la fórmula general

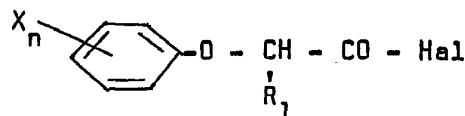


10 en la que R<sub>1</sub> representa hidrógeno o metilo, R<sub>2</sub> representa tiazolilo-(2), 2-tiazolinilo-(2), o tiazolilo-(2) o 2-tiazolinilo-(2) sustituidos por alcohilo, R<sub>3</sub> representa un radical hidrocarbónico alifático, preferiblemente alcohilo inferior o alqueno inferior, o -si R<sub>2</sub> significa tiazolilo-(2) o 2-tiazolinilo-(2) sustituidos por alcohilo- también representa hidrógeno y X<sub>n</sub> representa hidrógeno y/o alcohilo y/o halógeno, y n representa un

15 número entero de 1 a 3, se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general



a) con un halogenuro de ácido de la fórmula general

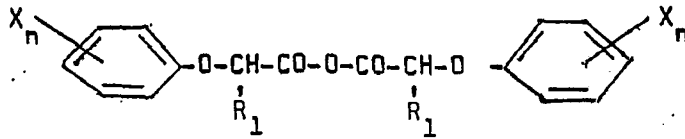


eventualmente en presencia de un aceptador de ácidos y un disolvente; o

*Pa*



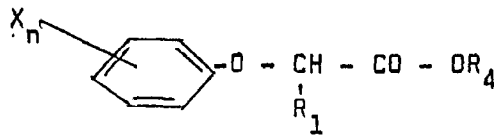
b) con un anhídrido de ácido de la fórmula general



eventualmente en presencia de un aceptador de ácidos y un disolvente; o

5

c) con un éster de ácido de la fórmula general



eventualmente en presencia de un disolvente, teniendo R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y X<sub>n</sub> los significados arriba indicados, representando Hal halógeno y significando R<sub>4</sub> un radical alcohilo inferior.

10

4.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMIDAS DE ACIDO FENOXICARBOXILICO DE EFECTO HERBICIDA.

15

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 SEP. 1972

*Yzquierdo*

*Pg*