



Int. Cl. C07C; A01N

436325

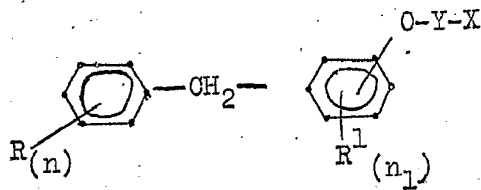
PATENTE DE INVENCION

a favor de:

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residen-  
te en 6230 Frankfurt/Main 80. (República Federal Alemana), por:  
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES HERBICIDAS".

Memoria descriptiva

El objeto del invento son ácidos bencil-fenoxial-  
canocarboxílicos y sus derivados de la fórmula general:



5.

I

**POOR  
QUALITY**



-2-

en la que

R representa halógeno, alcoholo ( $C_1-C_4$ ), alcoholo ( $C_1-C_4$ ) halogenado, alcoxi ( $C_1-C_4$ ), alcoxi ( $C_1-C_4$ ) halogenado, fenilo,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$  y  $-CN$ ,

10  $R^1$ , alcoholo ( $C_1-C_4$ ) y halógeno; n, un número de 1 a 3,  $n_1$ , 0 o un número entero de 1 a 3,

Y, alcoholeno ( $C_1-C_6$ ), y

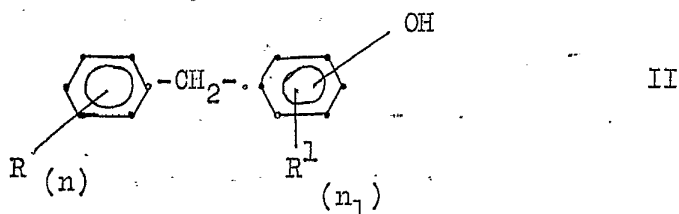
X,  $-COOH$ ,  $-COO-(C_1-C_8)$ -alcoholo,  $-CONH_2$ ,  $-CONH-NH_2$ ,  $-CN$  o  $-COO-Kat$ , siendo Kat el catión de una base inorgánica u  
15 orgánica.

En la fórmula I significa R preferentemente halógeno, en especial cloro y bromo en posición 4 ó 2,4, siendo  $n_1$  con preferencia 0, es decir, que el anillo bencénico derecho está preferentemente sin sustituir, si bien como sustituyentes pueden ser considerados también Cl ó  $CH_3$ , siendo entonces  $n_1$  con preferencia 1. El radical  $-O-Y-X$  se encuentra ventajosamente en posición "o" ó "p", en especial en posición "p", con respecto al radical bencilo. Y representa en primer término el radical  $-CH(CH_3)-$ . En el caso de que X represente un grupo  
20 éster carboxílico, contiene preferentemente 1 a 4 átomos de carbono. "Kat" significa con preferencia un catión alcalino o alcalinotérreo, en especial  $Na^+$ ,  $K^+$  ó  $Ca^{++}/2$ .

Los ácidos bencilfenoxi-alcanocarboxílicos y sus derivados de la fórmula I se obtienen por procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, haciendo reaccionar bencilfenoles de  
30



la fórmula general:



35

con derivados de ácidos carboxílicos halogenados de la fórmula general:



40

en la que Hal = cloro o bromo, y X representa un radical de la fórmula -COO-alcoholo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CONH<sub>2</sub>, -CONH-NH<sub>2</sub> ó -CN. La reacción tiene lugar por lo general en un disolvente orgánico inerte, tal como, por ejemplo, metanol, etanol, benceno, éter de petróleo, dietilcetona, dioxano, DMF o DMSO, en presencia de, con preferencia cantidades aproximadamente estequiométricas, una

45 base inorgánica u orgánica, tales como NaOH, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, piridina o trietilamina, a temperaturas de 50º a 150º C, con preferencia de 80º a 120º C. A partir de los productos obtenidos de la reacción se pueden obtener eventualmente a continuación los ácidos carboxílicos libres o respectivamente sus sales, de mane

50 ra asimismo conocida, mediante saponificación de los ésteres o de los nitrilos.

55

Los compuestos de partida de la fórmula II se obtienen de manera asimismo conocida, por ejemplo, haciendo reaccionar un cloruro de bencilo sustituido correspondientemente, con un fenol, en presencia de un agente de condensación, tal como



$AlCl_3$  ó  $ZnCl_2$  (Ind. Eng. Chem. 28, 505 (1936). Se produce con ello yuxtapuestos los bencilfenoles sustituidos en posición "o" y en posición "p", que pueden separarse entre sí por medio de destilación.

60

Los compuestos de la fórmula I poseen una excelente acción selectiva contra las malas hierbas. Tanto en el procedimiento de preacumulación, como en el de postacumulación, las destruyen en dosificaciones en parte sorprendentemente bajas, mientras que incluso en hiperdosificaciones no atacan o atacan tan sólo poco a plantas de cultivo de hoja ancha (dicotiledóneas), así como también a malas hierbas de hoja ancha.

65

Ante la natural sorpresa, tampoco determinadas plantas provechosas de la familia botánica de las gramíneas, por ejemplo, el arroz, la cebada, el trigo y el sorgo, no son dañadas por los compuestos conforme al invento en dosificaciones en que son exterminadas ya las malas hierbas. Por lo tanto, pueden ser utilizados estos medios para combatir las malas hierbas en campos de cereales. Al mismo tiempo pueden ser combatidas también eficazmente con ellos las malas hierbas en cultivos dicotiledóneos, tales como remolachas azucareras, leguminosas, algodón, verduras, cucurbitáceas, tomates, tabaco y otros.

70

75

Debido a esta acción especial frente a las malas hierbas, sobre todo frente al alopecuro, la avena loca, el almorejo, el amor de hortelano, mijo rojo y otras, los nuevos compuestos son superiores a acreditados productos herbicidas. Una ventaja

80



especial radica en que las sustancias conforme al invento pueden ser aplicadas tanto antes, como después de brotar las plantas, lo que hasta ahora no es posible con las sustancias activas herbicidas hasta ahora conocidas, para la lucha selectiva  
85 contra las malas hierbas. Así, por ejemplo, el ácido tricloroacético, el alacloro (2-cloro-2,6-dietil-N-(metoximetil)-acetanilida) y la trifluralina (N,N'-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-trifluormetilamilina), pueden ser aplicados tan solo antes del brote, mientras que el "barban" (4-cloro-2-butinil-N-(3-clorofenil)-carbamato o el "clorofenpropmetilo (éster metílico del ácido 2-cloro-3-(4-clorofenil)-propiónico) pueden aplicarse únicamente después del brote.

Las cantidades de aplicación necesarias para el exterminio total de las malas hierbas son además sustancialmente  
95 menores que en los herbicidas conocidos, mencionados más arriba. Las plantas de cultivo quedan ampliamente preservadas, lo que no siempre es el caso con los agentes comparativos.

Los herbicidas conforme al invento pueden ser aplicados en las formulaciones usuales, por ejemplo, como polvos humectables, concentrados emulsionables, soluciones pulverizables, polvos proyectables o granulados. Los polvos humectables son preparados dispersables uniformemente en agua, que a la vez que la sustancia activa contienen, además de un diluyente o sustancia inerte, también un agente mojante, por ejemplo, alcoholfenoles polioxetilados, oleil o estearilaminas polioxetilados,  
100  
105



alcohol o alcoholfenilsulfonatos, y agentes dispersantes, por ejemplo, sodio ligninsulfónico, sodio 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfónico o sodio dibutilnaftalinsulfónico. Concentrados emulsionables se obtienen disolviendo la sustancia activa en un disolvente orgánico, por ejemplo, ciclohexanona, xilol, o también aromáticos de punto de ebullición más alto. Para conseguir en agua buenas emulsiones, se agregan asimismo emulgentes. Polvos proyectables se obtienen moliendo las sustancias activas con materiales sólidos finamente distribuidos, por ejemplo, talco, arcillas naturales como la caolina, la bentonita, la pirofilita o tierra de infusorios. Soluciones pulverizables contienen la sustancia activa disuelta en un disolvente orgánico, existiendo a la vez, por ejemplo, en calidad de agente expansivo, una mezcla de fluorcloro-hidrocarburos. Los granulados pueden obtenerse, bien sea pulverizando la sustancia activa sobre un material inerte adsorbente granulado, o bien aplicando concentraciones de sustancia activa mediante agentes adhesivos, por ejemplo, polialcohol vinílico, sodio poliacrílico o también aceites minerales, sobre la superficie de substratos, tales como arena, caolinitas o material inerte granulado. También pueden obtenerse sustancias activas apropiadas de la manera usual para la producción de fertilizantes, y mezcladas con fertilizantes si así se desea.

En los agentes herbicidas, las concentraciones de las sustancias activas en las formulaciones corrientes en el

comercio pueden ser distintas. En polvos humectables varía la concentración de sustancia activa entre, por ejemplo, aproximadamente 10 y 50 %, consistiendo el resto en las adiciones de formulaciones indicadas más arriba. En concentrados emulsionables es la concentración de sustancia activa de aproximadamente 10 a 50 %. Las formulaciones de polvos proyectables contienen casi siempre 5 - 20 % de sustancia activa, y las soluciones rociables, aproximadamente 3 - 20 %. En los granulados depende el contenido de sustancia activa en parte de si el compuesto activo se encuentra en estado líquido o sólido, y de los medios auxiliares de granulación, cargas, etc, que son empleados. Suele oscilar entre 3 y 10 %.

Para su utilización, los concentrados usuales en el comercio se diluyen eventualmente de la manera usual, por ejemplo, mediante agua si se trata de polvos humectables y concentrados emulsionables. Los preparados en forma de polvos o de granulados, así como las soluciones pulverizables, no se diluyen más antes de su aplicación. Con las condiciones del ambiente, tales como la temperatura, la humedad y otras, varía la cantidad necesaria de aplicación. Puede ésta oscilar dentro de amplios límites, por ejemplo, entre 0,1 - 10,0 kg de sustancia activa/ha, si bien asciende con preferencia a 0,2 - 2,5 kg/ha. Ejemplos de formulaciones:

Polvos humectables consistentes en:

10 - 40 % en peso de sustancia activa



30 - 40 % en peso de ácido silícico adsorbente finamente distribuido.

8 % en peso de Na dinaftilmetandisulfónico (Tamol<sup>R</sup>MNO)

2 % en peso de Na alcoholnaftalinsulfónico (Leonil<sup>R</sup>DB)

160 0,5 % en peso de Na oleilmetiltaurídico (Hostapon<sup>R</sup>T)

Resto: tierra de infusorios;

Concentrado emulsionable consistente en:

20 - 50 % en peso de sustancia activa

5 % en peso de Ca dodecibeneno-sulfónico

165 7 % en peso de nonilfenolpoliglicoléter

3 % en peso de oleilalcohol-poliglicoléter

Resto: xilol;

Granulado consistente en:

3 - 5 % en peso de sustancia activa

170 2 % en peso de una mezcla emulsionante a base de Ca dodecibenenosulfónico y aceite de ricino-poliglicoléter/-éster

5 % en peso de tierra de infusorios o ácido silícico finamente disperso

175 Resto: arena de cuarzo (0,3 a 1 mm  $\phi$ )

Los nuevos herbicidas son apropiados también para combinación con herbicidas conocidos, por ejemplo, con las sustancias reseñadas a continuación por sus "common names" (nombres comunes)

180 Derivados de la urea Linurona, monolinurona, cloroto-



- Derivados de la triacina: Lurona, ipurona, metoxurona, fluometurona, diurona, meta-benztiazorona;
- 185 Derivados del uracilo: Simazina, atrazina, ametrina, prometrina, desmetrina, metoprotina, metribuzina;
- Derivados del uracilo: Lenazilo, bromacilo
- Acidos fenoxi-alcanocarboxilicos: 2,4-D, MCPA, dicloropropo, mecopropo, 2,4 DP, TBA;
- Derivados del ácido carbamínico: Barbano, fenmedifamo, diallato, triallato, vernolato, bentiocarbo, swep;
- 190 Derivados del dinitrofenol: DNOC, DNBP (dinoséb); dinoterb y sus ésteres o sales;
- Acidos alifáticos clorados: TCa, dalapon;
- Amidas: Difenamida, isocarbomida;
- Anilidas: Propanilo, solano, monalidas, alacloro, propacloro, butacloro;
- 195 Anilinas: Trifluralina, nitalina, orizalina, dinitramina;
- Compuestos de dipiridilio: Paraquat, diquat;
- Otros grupos de sustancias activas: Diclorobenilo, ioxinilo, ciazina, pirazona, bromofenoxi ma, clorotalmetilo, benzoilpropetilo, clorofenpropetilo, MSMA, DSMA, nitrofenol, flurenol bentazol, fluorodifeno.
- 200

EJEMPLOS DE OBTENCION

Ejemplo 1:

Ester etílico del ácido 2-p-(4-clorobencil)-fenoxi-7-propiónico

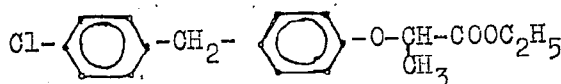
Una solución de 22 g de 4-(4-clorobencil)-fenol y

205 18,5 g de éster etílico del ácido  $\alpha$ -bromopropiónico en 100 ml



de dimetilformamida se remueven con 16 g de carbonato potásico durante dos horas a 100° C. Después de enfriada, la mezcla de la reacción se vierte en 1 litro de agua. Precipita un aceite, que se separa y se seca sobre sulfato sódico. Mediante destilación en el vacío se obtienen 23,3 g de éster etílico del ácido 2-p-(4-clorobencil)-fenoxi7-propiónico.

210 Punto de ebullición: 146° - 151° C/0,1 Torr/n<sub>D</sub><sup>22</sup>: 1.5527



215

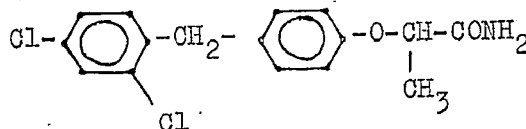
Ejemplo 2:

2-p-(2,4-diclorobencil)-fenoxi7-propionamida

Una solución de 25,3 g de 4-(2,4-diclorobencil)-fenol y 15,2 g de amida del ácido α-bromopropiónico en 100 ml de dimetilformamida se remueven con 16 g de carbonato potásico durante dos horas a 100° C. Después de enfriada, la mezcla de la reacción se vierte en un litro de agua. Precipita un aceite viscoso, que se recibe en cloruro de metileno y se lava con agua. Después de secarse sobre sulfato sódico, se expulsa el disolvente mediante destilación en el vacío. Los cristales incoloros que quedan se recristalizan desde metanol. Rendimiento: 25,8 g;

220

225 punto de fusión: 148° - 149° C.



II

Ejemplo 3:

230

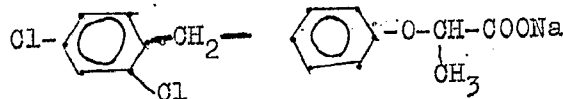
Na 2-p-(2,4-diclorobencil)-fenoxi7-propiónico



25

235 17,5 g de éster etílico del ácido 2- $\bar{p}$ -(2,4-diclorobencil)-fenoxi $\bar{7}$ -propiónico se remueven durante 3,5 horas a 50°C con 100 ml de metanol y una solución de 2,5 g de sosa cáustica en 100 ml de agua, y se dejan reposar durante la noche a temperatura ambiente. El disolvente se expulsa mediante destilación en el vacío, y la sal sódica que queda se seca en el vacío a 60°C. Se obtienen 16,9 g de Na 2- $\bar{p}$ -(2,4-diclorobencil)-fenoxi $\bar{7}$ -propiónico.

240

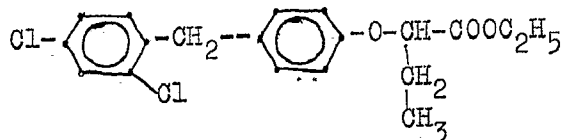


Ejemplo 4:

245 Ester etílico del ácido 2- $\bar{p}$ -(2,4-diclorobencil)-fenoxi $\bar{7}$ -butírico.  
Una solución de 25,3 g de 4-(2,4-diclorobencil)-fenol y 15 g de éster etílico del ácido  $\alpha$ -clorobutírico en 100 ml de dimetilformamida se remueven con 16 g de carbonato potásico durante dos horas a 100°C. Después de enfriada, la mezcla de la reacción se vierte en 1 l. de agua. Precipita un aceite, que se separa y se seca sobre sulfato sódico. Mediante destilación en el vacío se obtienen 16,8 g de éster etílico del ácido 2- $\bar{p}$ -(2,4-diclorobencil)-fenoxi $\bar{7}$ -butírico.

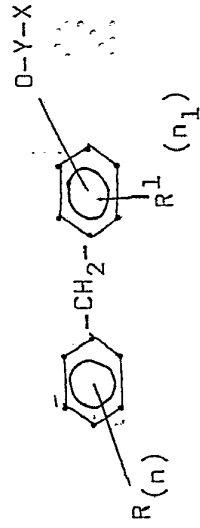
250

Punto de ebullición: 180°C - 183°C/0,8 Torr/ $n_D^{21}$ : 1.5912



255

Los compuestos siguientes fueron obtenidos de manera correspondiente a los ejemplos precedentes:



T A B L A

Ejemplo No	R	R <sup>1</sup>	Y	Posición del radical. -O-Y-X	X	Kp/η <sub>D</sub>
5	2,4-Cl	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	para	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	167 <sup>21</sup> C <sub>0,1</sub> /η <sub>D</sub> : 1.5610
6	2-Cl	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	185 <sup>22</sup> C <sub>0,7</sub> /η <sub>D</sub> : 1.5535
7	2,4-Br	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	182 <sup>22</sup> e/0,05/η <sub>D</sub> : 1.5855
8	4-Br	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	170 <sup>22</sup> e/0,1/η <sub>D</sub> : 1.5623
9	4-F	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	135 <sup>22</sup> e/0,05/η <sub>D</sub> : 1.5310
10	4-CHF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	160 <sup>22</sup> e/0,05/η <sub>D</sub> : 1.4945
11	4-Cl	3-CH <sub>3</sub>	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	150 <sup>20</sup> e/0,1/η <sub>D</sub> : 1.5535
12	4-Cl	2-CH <sub>3</sub>	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	152 <sup>20</sup> e/0,05/η <sub>D</sub> : 1.5501
13	4-CH <sub>3</sub>	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	150 <sup>23</sup> e/0,1/η <sub>D</sub> : 1.5428
14	4-fenilo	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	η <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1.5634
15	4-CN	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Aceite pardo claro
16	4-NO <sub>2</sub>	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Aceite pardo claro
17	4-NH <sub>2</sub>	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Aceite medianamente pardo

I A E L A (Continuación)

Ejemplo Nº	R	R <sup>1</sup>	Y	Posición del radical O-Y-X	X	Kp/n <sub>D</sub>
18	2,4-Cl	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	para	-COOCH <sub>3</sub>	158 <sup>a</sup> /0,1/n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1.5766
19	2,4-Cl	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOCH <sub>2</sub> - $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	170 <sup>a</sup> /0,1/n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1.5478
20	2,4-Cl	H	$\begin{matrix} \text{H} \\   \\ \text{CH} \end{matrix}$	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	175 <sup>a</sup> /0,1/n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1.5725
21	2,4-Cl	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	191 <sup>a</sup> /2/n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.6177
22	2,4-Cl	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	180 <sup>a</sup> /1/n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1.6106
23	3-CF <sub>3</sub>	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	132 <sup>a</sup> /0,1/n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1.5028
24	2,4-Cl	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-CN	180 <sup>a</sup> /0,3/n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1.5788
25	2,4-Cl	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-CONH-NH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1.5849
26	2,4-Cl	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOCa/2	
27	3,4-Cl	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	170 <sup>a</sup> /0,05/n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1.5622
28	2,4-Cl	2-Cl	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	180 <sup>a</sup> /0,1/n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1.5665
29	2,4-Cl	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	orto	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	156 <sup>a</sup> /0,1/n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1.5553
30	2,4-Cl	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	para	-COO-n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n <sub>D</sub> <sup>24,5</sup> : 1.5372
31	2,4-Cl	H	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COO-n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n <sub>D</sub> <sup>24,5</sup> : 1.5255
32	2,4-Cl	2,6-CH <sub>3</sub>	-HC(CH <sub>3</sub> )-	"	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	153 <sup>a</sup> /0,01/n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1.5663



275

280

285

290



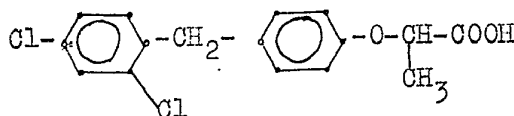
Ejemplo 33:

Acido 2- $\overline{p}$ -(2,4-diclorobencil)-fenoxi $\overline{7}$ -propiónico

295 17,5 g de éster etílico del ácido 2- $\overline{p}$ -(2,4-dicloro-  
bencil)-fenoxi $\overline{7}$ -propiónico se hierven a reflujo durante 2 ho-  
ras, junto con una solución de 2,5 g de sosa caústica en 100  
ml de metanol. Después de enfriar, se agregan 100 ml de agua,  
y se acidula con ácido clorhídrico 2n.

300 El ácido propiónico liberado precipita en forma de  
aceite incoloro que, al ser enfriado en agua de hielo, se so-  
lidifica en forma de masa cerácea incolora.

El rendimiento asciende a 15,3 g.



305

EJEMPLOS BIOLOGICOS

Ejemplo 1:

310 Semillas de malas hierbas de diversas familias botá-  
nicas fueron sembradas en tiestos, y se recubrieron con tierra.  
El mismo día se regó la tierra con formulaciones en forma de  
315 polvos pulverizables, suspendidos en agua, de la sustancia de  
acuerdo con el invento conforme al ejemplo 5; de manera simi-  
lar se empleó como agente comparativo la conocida sustancia  
Dichlorprop ácido  $\overline{2}$ -(2',4'-diclorofenoxi)-propiónico $\overline{7}$ . Siguien-  
do el ensayo, las dos sustancias fueron rociadas sobre plan-  
tas ya brotadas y que habían desarrollado 2 a 3 hojas. Los



resultados, así como los de todos los ejemplos siguientes, fueron fijados de acuerdo con el siguiente esquema de apreciación:

% de acción dañina en

	<u>Cifra de evaluación</u>	<u>Malas hierbas</u>	<u>Plantas de cultivo</u>
320	1	100	0
	2	97,5 a 100	0 a 2,5
	3	95,0 a 97,5	2,5 a 5,0
	4	90,0 a 95,0	5,0 a 10,0
	5	85,0 a 90,0	10,0 a 15,0
325	6	75,0 a 85,0	15,0 a 25,0
	7	65,0 a 75,0	25,0 a 35,0
	8	32,5 a 65,0	35,0 a 67,5
	9	0 a 32,5	67,5 a 100

330 La cifra de evaluación 4 se considera en general como acción herbicida todavía aceptable en el caso de las malas hierbas, y respectivamente como preservación todavía aceptable de las plantas de cultivo (compárese Bolle, Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzendienstes 16, 1964, 92 - 94).

335 Los resultados reseñados en la tabla I adjunta demuestran que la sustancia conforme al invento, en contraposición al compuesto conocido Dichlorprop, no actúa o apenas actúa sobre maleza de hojas anchas, ni siquiera en la elevada dosis de 2,5 kg/Ha de campo cultivado. Su acción especial está limitada por el contrario a clases de las familias de las gramíneas (hierbas), demostrada aquí a base de los ejemplos Lolium, Alo-

340



pecurus y Echinochloa. Sobre estas clases citadas y otras hierbas no actúa en cambio la sustancia comparativa Dichlorprop. Esto demuestra que las sustancias conforme al invento poseen un espectro de actividad totalmente distinto que los herbicidas conocidos, químicamente muy afines, del tipo Dichlorprop.

T A B L A I

Acción sobre malezas y malas hierbas: ensayo en tiesto, en invernadero.

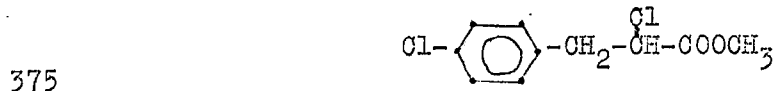
Dosis: 2,5 kg/Ha de campo de cultivo.

Clases de plantas	Tratamiento antes de brotar		Tratamiento después de brotar	
	Preparado según ejemplo	Dichlorprop.	Preparado según ejemplo	Dichlorprop
<u>A. Malezas</u>				
(clase Dicotiledóneas)				
Galium	8	2	9	2
Matricaria	8	5	8	4
Ipomoea	9	2	9	3
Sinapis	9	1	8	1
Amaranthus	6	1	7	1
<u>B. Malas hierbas</u>				
(clase Monocotiledóneas)				
Lolium	1	9	4	9
Alopecurus	2	9	2	9
Echinochloa	1	9	1	9

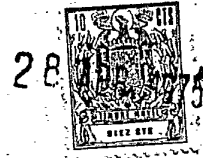


Ejemplo 2:

370 Simientes de las plantas de cultivo de trigo y cebada, así como de las malas hierbas Cola de zorra (Alopecurus myosuroides) y avena loca (Avena fatua) fueron sembradas en  
 375 tiestos y fueron hechas brotar en el invernadero; una vez que las plantas habían desarrollado 3 a 4 hojas, fueron rociadas con suspensiones acuosas de sustancias conforme al invento. Como agente comparativo sirvió el preparado Chlorphenpropmetilo:



380 conocido en la práctica. El resultado reflejado en la tabla II demuestra que 4 semanas después del tratamiento, las importantes malas hierbas cola de zorra y avena loca habían sido exterminadas ampliamente por las sustancias conforme al invento, incluso en dosis bajas de, por ejemplo 0,62 kg/Ha de campo de cultivo, mientras que las plantas de cultivo no habían sido dañadas en el mismo tiempo, o bien tan sólo muy poco. El preparado Chlorphenpropmetilo, conocido en la práctica, afectó en la dosis de más arriba, de 1,25 kg de sustancia activa/Ha de campo de cultivo, exclusivamente a la avena loca, pero dejó sin dañar en absoluto a la cola de zorra. La ventaja de las sustancias conforme al invento radica por consiguiente en que combaten al mismo tiempo las dos malas hierbas cola de zorra y avena loca, interesantes económicamente, sin dañar los cereales de manera digna de  
 390 mención.



T A B L A I I

Ensayo en tiesto, en invernadero; tratamiento después del brote.  
 Dosificaciones en kg de sustancia activa/Ha de campo cultivado.

395	Clases de plantas	Preparado conforme al ejemplo					
		Chlorphenpropmetilo		Nº 5		Nº 7	
		1,25	0,62	1,25	0,62	1,25	0,62
	<u>A. Malas hierbas</u>						
	Alopecurus myosuroides	9	9	1	1	1	1
400	Avena fatua	4	8	1	2	3	4
	<u>B. Plantas de cultivo</u>						
	Trigo	1	1	1	1	1	1
	Avena	1	1	4	2	2	1

De manera similar a los compuestos de los ejemplos

405 5 y 7, actúan también los compuestos de los ejemplos 18, 19, 30 y 31.

Ejemplo 3:

410 El almorejo (Echinochloa) es en los cultivos de arroz de muchos países cultivadores de arroz una de las malas hierbas más importantes, a saber, tanto cuando el arroz es sembrado directamente, como también cuando es hecho brotar en tablas de cultivo para ser transplantado más tarde. En los dos ensayos A y B se demuestra que las sustancias conforme al invento son apropiadas excelentemente para combatir el almorejo en el  
 415 arroz, en ambos métodos de cultivo (compárese la tabla III).



En el ensayo A se sembraron almorejo y arroz al mismo tiempo en tiestos dotados de fondo cerrado; era posible por consiguiente regar estos tiestos, una vez brotadas las plantas, de tal modo que el nivel del agua se encontrase 1 cm por encima de la superficie de tierra. Una vez que las plantas habían desarrollado 3 a 4 hojas, se rociaron sobre las plantas sustancias conforme al invento, en forma de suspensiones acuosas. El resultado reseñado en la tabla III (4 semanas después del tratamiento) demuestra que en todas las sustancias basta en cada caso la dosis más baja (0,31 kg/ha de campo cultivado) para combatir el almorejo; dosis dobles de las sustancias conforme al invento no dañan el arroz seriamente.

En el ensayo B, plantas de arroz de 3 semanas de edad fueron trasplantadas a tiestos de la misma clase que los empleados en el ensayo A, y al mismo tiempo se sembró almorejo. Pocos días después, cuando el almorejo empezaba justamente a brotar, se inundaron los tiestos; el mismo día se agregaron al agua estancada sustancias conforme al invento, removiéndose el agua ligeramente; esta clase de tratamiento es equiparable al empleo de granulados en las condiciones de la práctica, dispersando los granulados en el agua estancada en el mismo momento. Cuatro semanas después del tratamiento se pudo comprobar que las sustancias conforme al invento combatían excelentemente al almorejo, no dañando la dosis doble al arroz.



440

T A B L A III

Ensayo en tiestos inundados en el invernadero;  
Dosis en kg de sustancia activa/Ha. de campo de cultivo.

Clases de plantas	Preparados conforme al ejemplo				
	0,62	No. 5 0,31	No. 7 0,62	0,31	
445					
<u>Ensayo A</u>					
Siembra simultánea de "Echinochloa" y arroz; Tratamiento: Pulverización después del brote					
450	"Echinochloa"	1	3	1	2
	Arroz	2	1	2	1
<u>Ensayo B</u>					
Siembra de "Echinochloa" en el momento del trasplante del arroz. Tratamiento: Adición de los preparados al agua estancada					
455	"Echinochloa"	2	3	1	4
	Arroz	1	1	1	1

460 Las sustancias conforme al invento son apropiadas por consiguiente para su aplicación en cultivos de arroz, a saber, tanto en arroz sembrado directamente, como también en el transplantado, siendo por lo tanto aplicables en muchas maneras.

Ejemplo IV:

En las regiones en las que después de la cosecha del



465 maíz se siembra todavía haba de soya (por ejemplo, en vastas regiones de la USA), el maíz deficiente o entrelazado (Volunteer corn") desempeña un papel considerable en el haba de soya. Con objeto de analizar si las sustancias conforme al invento son apropiadas para combatir el maíz en campos de habas de soya, se sembraron maíz y habas de soya en tiestos, y una vez brotados, se trataron con suspensiones acuosas de sustancias conforme al invento (véase la tabla IV).

470 El resultado reseñado en la tabla IV demuestra que los compuestos reivindicados aquí empleados destruyen las plantas de maíz no deseadas, sin dañar las habas de soya.

T A B L A IV

Ensayo en tiesto; en invernadero; tratamiento después del brote; Dosis: 2,5 kg de sustancia acuosa/Ha de campo de cultivo

Preparados conforme al ejemplo

480	Clase de plantas	No. 5	No. 19	No. 18	No. 7
	<u>A. Malas Hierbas</u>				
	"Zea mays"	1	3	3	4
	<u>B. Plantas de cultivo</u>				
485	Haba de soya	1	1	1	1

Ejemplo V:

En otro ensayo se sembraron semillas de las malas hierbas almorejo ("Echinochloa") y Amor de hortelano ("Setaria"), así como de las plantas de cultivo sorgo y algodón. Des



490 pués de brotadas, las plantas fueron rociadas con suspensiones acuosas de sustancias conforme al invento (compárese la tabla V).

Los resultados demuestran que las sustancias conforme al invento combaten en dosis de 0,31 y 0,62 kg/Ha las malas hierbas citadas en forma buena hasta muy buena, sin dañar las plantas de cultivo sorgo (*Sorghum vulgare*) y algodón

T A B L A V

Ensayo en tiesto en invernadero; tratamiento después del brote  
Dosis en kg de sustancia activa/Ha de campo de cultivo

Clases de plantas	Preparado conforme al ejemplo			
	No. 5		No. 7	
	0,62	0,31	0,62	0,31
<u>A. Malas hierbas</u>				
"Echinochloa"	1	2	1	1
505 "Setaria"	1	3	1	5
<u>B. Plantas de cultivo</u>				
Sorgo ( <i>Sorghum vulgare</i> )	2	1	2	1
Algodón	1	1	1	1

Ejemplo 5a:

510 Las sustancias conforme al invento mencionadas en los ejemplos precedentes fueron rociadas como suspensiones acuosas y en las dosis de 2,5 kg/Ha de campo cultivado sobre un número mayor de clases de cultivos, una vez que éstos habían desarrollado 2 a 3 hojas.



515 las clases siguientes no sufrieron daño:

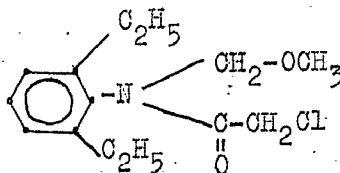
Remolacha azucarera, remolacha forrajera, espinaca, pepino, melón, sandía, trébol, alfalfa, cacahuete, haba de soya, haba común, garbanzo, judía, lino, zanahoria, apio, colza, col, tomate, tabaco, patata y algodón.

520 Se demuestra con ello que las sustancias conforme al invento pueden ser empleadas en cultivos bicotiledóneos sin riesgo para estos cultivos, incluso en dosis altas.

Ejemplo 6:

525 Semillas de diversas malas hierbas, a saber, de garranchuelo ("Digitaria"), almorejo ("Echinochloa") y amor de hortelano ("Setaria"), así como de la planta de cultivo sorgo, fueron sembradas en tiestos. El mismo día se pulverizaron sustancias conforme al invento, en suspensiones acuosas y distintas dosis, sobre la superficie de la tierra (tratamiento antes del brote). El resultado que puede verse en la tabla VI demuestra que las sustancias conforme al invento, en dosis de 0,31 ó 0,62 kg/Ha de campo de cultivo, destruyen las malas hierbas citadas, al mismo tiempo que no dañan a la planta de cultivo sorgo de manera digna de mención, ni siquiera en la dosis más alta aplicada de 1,25 kg/Ha. El agente comparativo "Alachlor" utilizado en la práctica.

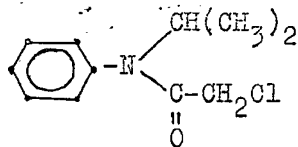
540





que asimismo es muy bien apropiado para combatir malas hierbas por el procedimiento de antes del brote, dañó de tal modo a la planta de cultivo sorgo, que prácticamente resulta imposible su empleo en este cultivo. El agente comparativo "Propachlor", conocido asimismo

545



precisó dosis mucho más altas, sin que incluso a 1,25 kg/Ha fueran controladas totalmente las malas hierbas.

550

Ejemplo 7:

En un ensayo similar se analizaron dos sustancias conforme al invento en cuanto a su utilidad para combatir la cola de zorra ("Alopecurus") en el trigo; el resultado que refleja la tabla VII demuestra que las dos sustancias son apropiadas para ello, puesto que combaten la cola de zorra, al mismo tiempo que son selectivas en el trigo.

555

Ejemplo 8:

Después de que en los ejemplos 6 y 7 se ha podido probar que la sustancia de acuerdo con el ejemplo 5 tiene en el procedimiento de antes del brote un efecto por lo general bueno en diversas malas hierbas en dosis de 0,31 y 0,62 kg/Ha, se probó la sustancia en un ensayo de tolerancia en una dosis considerablemente mayor, a saber, de 2,5 kg/Ha, con respecto a una serie de plantas de cultivo. La tabla VIII demuestra que la

560

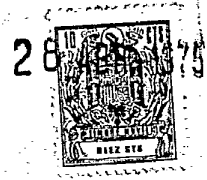
565



sustancia puede ser aplicada a un gran número de plantas de cultivo dicotiledóneas, sin dañarlas. El preparado "Alachlor", empleado como comparación en la misma dosis y cuya acción sobre las malas hierbas en condiciones de invernadero oscila dentro de la misma gama de dosis que la sustancia de acuerdo con el invento, daña en cambio considerablemente a toda una serie de plantas de cultivo; ventajas para las sustancias conforme al invento resultaron sobre todo en las plantas de cultivo remolacha azucarera, espinaca, pepino, alfalfa, lino, algodón y zanahoria, cultivos éstos, en los que el "Alachlor" no puede ser utilizado, o bien tan solo en condiciones especiales. Aparte de esto, la sustancia conforme al invento demostró ser bien tolerada por cierto número de otras plantas de cultivo, sin que aquí se pusieran de manifiesto entonces ventajas especiales claras con respecto al citado preparado comparativo. Estos cultivos han sido reseñados al final de la tabla VIII.

Ejemplo 9:

En otros ensayos se sembraron en tiestos semillas de las malas hierbas citadas en la tabla IX, y seguidamente se trató la tierra con una suspensión acuosa de los compuestos conforme al invento. Los valores de apreciación citados en la tabla IX fueron obtenidos 4 semanas después de la aplicación. Las cifras demuestran que las sustancias conforme al invento tienen una buena acción herbicida sobre las malas hierbas empleadas en la prueba: cola de zorra ("Alopecurus"), Amor de



hortelano ("Setaria"), espiguilla común ("Poa spec."), Ray-grass ("Lolium") y almorejo ("Echinochloa").

T A B L A VI

Ensayo en tiesto, en invernadero; tratamiento antes del brote;

595

Dosis en kg de sustancia activa/Ha campo de cultivo

Preparados conforme al ejemplo

Clases de plantas	"Propachlor"		"Alachlor"		Nº 5		
	1,25	1,25	0,62	0,31	1,25	0,62	0,31
<u>A. Malas hierbas</u>							
600 "Digitaria"	4	1	1	1	1	1	2
"Echinochloa"	2	1	1	2	1	3	4
"Setaria"	6	3	5	7	1	1	4
<u>B. Plantas de cultivo</u>							
Sorgo	3	8	7	4	4	2	1

605

T A B L A VII

Ensayo, en tiesto en invernadero; tratamiento antes del brote;

Dosis en kg de sustancia activa/Ha de campo de cultivo.

Preparados conforme al Ejemplo

610

Clases de plantas	Nº 5		
	1,25	0,62	0,31
<u>A. Malas hierbas</u>			
"Alopecurus"	1	2	4
<u>B. Plantas de cultivo</u>			
Trigo de invierno	2	1	1
615 Cebada de invierno	3	1	1



T A B L A VIII

Ensayo en tiesto, en invernadero; tratamiento antes del brote;  
Dosis: 2,5 kg de sustancia activa/Ha de campo de cultivo

Preparado conforme al ejemplo

620	Clase de planta	"Alachlor"	Nº 5
	Remolacha azucarera	6	1
	Espinaca	6	7
	Pepino	9	1
625	Alfalfa	8	1
	Lino	9	1
	Algodón	6	1
	Zanahoria	8	1
630	Girasol	4	3
	Colza	2	1
	Col (Replantada)	4	1
	Cacahuete	1	1
	Haba de soya.	3	1
635	Haba común	4	1
	Garbanzo	4	1
	Judía	5	1
	Tomate (replantado)	1	1
	Tabaco (replantado)	3	1
640			



caracterizado porque

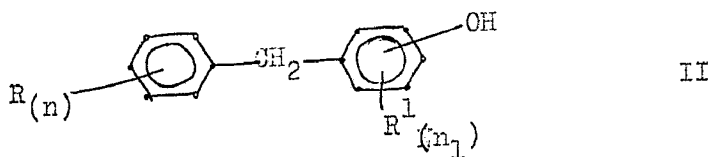
R representa halógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) halogenado, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) halogenado, fenilo, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub> y -CN ;

670 R<sup>1</sup>, alcohilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y halógeno ; n, un número de 1 a 3, n<sub>1</sub>, o ó un número entero de 1 a 3 ;

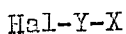
Y, alcoholeno (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), y

X, -COOH, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alquilo, -CONH-NH<sub>2</sub>, -CN ó -COO-Kat, siendo Kat el catión de una base inorgánica u orgánica.

675 2).- Procedimiento para la obtención de agentes herbicidas de la fórmula I, caracterizado por hacerse reaccionar bencilfenoles de la fórmula general:



680 con derivados de ácidos carboxílicos halogenados de la fórmula general:



en la que Hal = cloro o bromo, y X representa un radical de la fórmula -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alquilo, -CONH<sub>2</sub>, -CONH-NH<sub>2</sub> ó -CN.

685 3).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES HERBICIDAS".

Esta Memoria consta de 29 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 4 de Abril de 1.975