



438 101

P.- 60.461  
File: F-8570

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de MOBIL OIL CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en 150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva  
York 10017, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDO  
FENOXIBENZOICO"

31 MAR 1975

P.- 60.461

File: F-8570

Int. Cl. C07C/A01N

5

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Campo de la invención

10

La presente invención se refiere a ciertos ésteres de ácido fenoxibenzoico, y a su uso como herbicidas.

Descripción de la técnica anterior

15

20

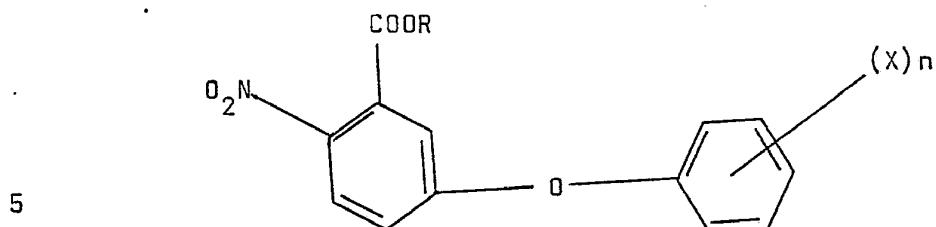
25

En la patente de los EE.UU. nº 3.652.645 se exponen como herbicidas los ésteres de alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) de ácidos 2-nitro-5-(halofenoxi)-benzoicos. Bajo ciertas condiciones climáticas de principio de estación, especialmente cuando se salpica tierra tratada sobre las hojas inferiores, puede verse daño por contacto. En la soja, éste puede tomar el aspecto de arrugamiento de las hojas inferiores de plantas jóvenes. En el maíz, el efecto puede ser una banda decolorada en las hojas inferiores. Ocasionalmente se puede observar atrofia. El daño a la cosecha





1975



10 donde X es halógeno, n es de 1 a 3, y R es alcoholo ( $C_4-C_{12}$ ), cicloalcoholo ( $C_3-C_8$ ), o hidrocarbilo ( $C_3-C_{10}$ ) insaturado.

También proporciona un método para controlar el crecimiento de plantas aplicando una cantidad herbicida de tales ésteres, y también composiciones herbicidas de tales ésteres y un vehículo.

15

#### DESCRIPCION DE REALIZACIONES ESPECIFICAS

Los compuestos de la invención se preparan fácilmente haciendo reaccionar un cloruro de 2-nitro-5-halofenoxibenzoílo con el alcohol apropiado, en presencia de una amina terciaria aceptora de HCl, tal como trietilamina y piridina. El cloruro de benzoílo se prepara, en una primera etapa, por la reacción de síntesis de éter de Ullmann, entre la sal de metal alcalino (Na, K) de un

20

25

31



halofenol y un ácido 5-halo (Cl, Br)-2-nitro-benzoico, éster metílico, o sal. El ácido 2-nitro-5-(halofenoxi)benzoico se convierte luego en el cloruro de acilo por métodos bien conocidos, tal como haciéndolo reaccionar con  $PCl_5$ ,  $PCl_3$  o  $SOCl_2$ . La sal (Na)-del ácido benzoico se convierte en el haluro de acilo por métodos bien conocidos, tal como haciéndola reaccionar con  $PCl_5$ ,  $PCl_3$ ,  $POCl_3$  o  $SOCl_2$ . Si en la síntesis de éter de Ullmann se usa el éster metílico, se hidroliza al ácido, que se convierte en el haluro de acilo como se ha descrito antes. Tal método está descrito e ilustrado en la patente de los EE.UU. nº 3.812.284, que se incorpora aquí por referencia a la misma. El ácido 5-halo-2-nitrobenzoico se prepara fácilmente nitrando un m-halotolueno, seguido por oxidación del grupo metilo por métodos bien conocidos.

El alcohol esterificante, es decir, la fuente del grupo "R" en la fórmula estructural de los compuestos de la invención, es un alcohol ( $C_4-C_{12}$ ), un cicloalcanol ( $C_3-C_8$ ) o un alcohol hidrocarbílico ( $C_3-C_{10}$ ) insaturado. El alcohol puede tener una cadena normal (recta), o puede tener una cadena ramificada. El cicloalcanol es un alcohol carbocíclico saturado que tiene entre 3 y 8 átomos de carbono. Puede tener sustituyentes metilo en el anillo. El alcohol hidrocarbílico insaturado contiene una insatura-

31 MAY 1975

5 ción vinílica ( $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ - \text{C} = \text{C} - \end{array}$ ) o insaturación acetilénica  
( $-\text{C} \equiv \text{C}-$ ). También puede contener un grupo ciclohexilo.  
Los grupos "R" esterificantes típicos considerados se ilustran en los ejemplos específicos de trabajo.

### ESTERES HIDROCARBILICOS SATURADOS

10 El ejemplo siguiente ilustra la preparación de un compuesto de la invención en el que "R" es saturado, y pone en evidencia un método para la recuperación del producto.

#### Ejemplo 1

15

#### 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de ciclohexilo

20 A una solución agitada de ciclohexanol (1,05 g, 0,0105 moles) y trietilamina (1,10 g, 0,011 moles) en tolueno (30 ml) se añadió cloruro de 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoílo (3,47 g, 0,01 moles). Se formó inmediatamente un precipitado de clorhidrato de trietilamina. La solución de reacción se calentó a reflujo durante una hora, se enfrió y se diluyó con éter dietílico (150 ml).  
25 filtrar el clorhidrato de trietilamina, se evaporó el disol-



vente, dando 4,1 g de un aceite pardo. Se separó por filtración una pequeña cantidad de precipitado adicional. Se volvió a separar el éter, produciendo 3,5 g de aceite pardo.

5

I.R. (nítido):  $\checkmark$   $C = O$   $1725\text{ cm}^{-1}$ .

Por un método similar se prepararon también los compuestos de la lista siguiente.

10

Ejemplos 2 a 18

- (2) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de n-pentilo, aceite.
- 15 (3) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de n-butilo, aceite.
- (4) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de sec-butilo, aceite.
- (5) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de iso-butilo, aceite.
- 20 (6) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de dodecilo, aceite.
- (7) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 2-octilo, aceite.
- 25 (8) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de isoamilo, aceite.



- (9) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de n-octilo, aceite.
- (10) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de t-butilo, aceite.
- 5 (11) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 2-decilo, aceite.
- (12) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 2-heptilo, aceite.
- (13) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 2-nonilo, aceite.
- 10 (14) 2-nitro-5-(2',4',6'-triclorofenoxi)benzoato de n-pentilo, aceite.
- (15) 2-nitro-5-(2',4',6'-triclorofenoxi)benzoato de 2-octilo, aceite.
- 15 (16) 2-nitro-5-(2',4',6'-triclorofenoxi)benzoato de ciclohexilo, aceite.
- (17) 5-(2',4'-dicloro-6'-fluorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 2-octilo, aceite.
- (18) 5-(2',4'-dicloro-6'-fluorofenoxi)-2-nitrobenzoato de ciclohexilo, aceite.
- 20
- 

25

31 MAY 1975



EFICACIA HERBICIDA

Método para propagar la especie de ensayo

5	Cizaña	<u>Digitaria sanguinalis</u>
	Hierba Johnson	<u>Sorghum halepense</u>
	Hierba de granja	<u>Echinochloa crus-galli</u>
	Correhuela de los campos	<u>Convolvulus arvensis</u>
	Hoja de terciopelo	<u>Abutilon theophrasti</u>
10	Nabo	<u>Brassica sp.</u>
	Algodón	<u>Gossypium hirsutum</u> var. DPL hoja lisa
	Maíz	<u>Zea Mays</u> var. Golden Bantam
	Judía	<u>Phaseolus vulgaris</u> var Black
15		Valentine

Todas las especies de cosecha y de malas hierbas se plantan individualmente en tiestos de plástico de 76 mm, que contienen tierra de tiestos. Se siembran cuatro semillas de cada uno del maíz algodón, y judía verde, a una profundidad igual al diámetro de la semilla. Todas las demás especies se siembran en la superficie, y se someten a aplicación de tierra tamizada, en cantidad suficiente para cubrir las semillas. Inmediatamente después de plantar, los tiestos se riegan por sub-irrigación en bandejas de in-

31 MAYO 1975

vernadero. Los tiestos para la fase de antes del brote se siembran un día antes del tratamiento.

5 Las fechas de plantación para la fase de después del brote se varían de manera que todos los brotes alcancen simultáneamente la etapa deseada de desarrollo. La etapa apropiada de desarrollo de los brotes, para tratamiento en la fase de después del brote, es como sigue:

	HIERBAS:	51 mm de altura
10	CHUAL, CORREHUELA, HOJA DE TERCIOPELO y NABO:	1 ó 2 hojas verdaderas visibles por encima de los cotiledones
	ALGODON:	primera hoja verdadera, 25 mm de longitud; cotiledones expandidos
15	MAIZ:	76 mm - 102 mm de altura
	JUDIAS:	hojas primarias expandidas; Punto de crecimiento en el nodo de hoja primaria

20 Método de tratamiento

25 Las aplicaciones por pulverización se hacen en una campana que contiene una banda móvil y una boquilla de pulverización fija. Para paso por la campana de pulverización se pone un tiesto de cada especie (fase de



antes del brote) en la mitad delantera de un semillero de  
madera, y se pone un tiesto de plantas establecidas (fase  
de después del brote) en la mitad trasera del semillero.  
El material tratado se lleva al invernadero tras la pulve-  
5 rización. Durante el periodo de observación, el riego se apli-  
ca solo por sub-irrigación.

Los compuestos se seleccionan inicialmente  
con una proporción de aplicación equivalente a 4,48 a 8,96  
kg/Ha. Dos semanas después del tratamiento se clasifica vi-  
10 sualmente el tanto por ciento de daño antes y después del  
brote. Los ensayos subsiguientes se pueden efectuar a 2,24,  
1,12 y 0,56 kg/Ha.

En ensayo como herbicidas de los compues-  
tps de los Ejemplos 1 a 18 mostró los resultados (% de re-  
15 presión) que se exponen en la Tabla I. Un guión (-) indica  
que no se ensayó. Las plantas se tabulan usando las siguien-  
tes abreviaturas:

	Cizaña	CI	Hoja de terciopelo	HT
20	Hierba Johnson	HJ	Nabo	NA
	Hierba de granja	HG	Algodón	AL
	Correhuela	CO	Maíz	MA
			Judía	JU

25

31 MAY 1975  
 TABLA I  
 ANTES/DESPUES DEL BROTE

EJEMPLO	HIERRAS						HOJAS ANCHAS						COSECHAS		
	HG/HA	CI	HJ	HG	CO	HI	NA	NA	AL	MA	JU				
1	8,96 4,48	0/0 0/0	0/- 0/-	0/- 0/-	100/- 40/-	90/- 70/-	100/90 100/90	20/30 20/30	0/- 0/-	0/- 0/-	0/90 0/100				
	1,12 0,56	0/0 0/0	0/- 0/-	0/- 0/-	0/- 0/-	0/- 0/-	50/60 40/50	0/90 0/90	0/- 0/-	0/- 0/-	0/100 0/80				
2	8,96 4,48	0/0 0/0	0/- 0/-	0/- 0/-	30/- 20/-	40/- 20/-	70/90 50/90	0/70 0/70	0/- 0/-	0/- 0/-	0/- 0/90				
3	8,96 4,48	60/0 40/0	30/- 20/-	0/- 0/-	30/- 30/-	30/- 20/-	70/90 40/90	0/60 0/60	0/- 0/-	0/- 0/60	0/- 0/60				
4	8,96 4,48	0/0 0/0	0/- 0/-	0/- 0/-	0/- 0/-	30/- 0/-	90/100 50/90	0/70 0/50	0/- 0/-	0/- 0/80	0/- 0/80				
5	8,96 4,48	0/0 0/0	20/- 0/-	0/- 0/-	50/- 30/-	0/- 0/-	20/70 20/60	20/30 0/20	0/- 0/-	20/- 20/80	0/- 0/60				
6	8,96 4,48	0/0 0/0	0/- 0/-	0/- 0/-	40/- 30/-	30/- 20/-	70/90 40/80	0/100 0/100	0/- 0/-	0/- 0/60	0/- 0/60				
7	8,96 4,48	0/0 0/0	0/- 0/-	0/- 0/-	80/- 60/-	70/- 60/-	90/100 90/100	20/100 0/40	0/- 0/-	0/- 0/100	0/- 0/100				
8	8,96 4,48	0/0 0/0	0/- 0/-	0/- 0/-	70/- 50/-	30/- 20/-	90/90 80/90	20/100 0/100	0/- 0/-	0/- 0/80	0/- 0/80				
9	8,96 4,48	0/0 0/0	0/- 0/-	0/- 0/-	0/- 0/-	30/- 20/-	70/90 50/90	0/100 0/60	0/- 0/-	0/- 0/100	0/- 0/100				
10	8,96 4,48	80/0 70/0	70/- 30/-	50/- 0/-	40/- 0/-	70/- 70/-	90/70 90/60	0/30 0/30	0/- 0/-	30/- 0/60	0/- 0/60				
11	8,96 4,48	0/40 0/0	0/- 0/-	0/- 0/-	0/- 0/-	70/- 70/-	80/100 70/90	30/100 0/100	0/- 0/-	0/- 0/100	0/- 0/100				
12	8,96 4,48	20/30 0/20	0/- 0/-	0/- 0/-	30/- 20/-	90/- 70/-	100/100 100/90	0/100 0/100	0/- 0/-	50/100 0/100	0/- 0/100				
13	8,96 4,48	0/40 0/40	0/- 0/-	0/- 0/-	40/- 20/-	70/- 60/-	90/100 70/90	0/100 0/100	0/- 0/-	50/100 0/100	0/- 0/100				

TABLA I

ANTES/DESPUES DEL BROTE

EJEMPLO	HG/HA	HIERBAS			HOJAS ANCHAS			AL
		CI	HJ	HG	CO	HT	NA	
1	8,96	0/0	0/-	0/-	100/-	90/-	100/90	20/30
	4,48	0/0	0/-	0/-	40/-	70/-	100/90	20/30
	1,12	0/0	0/-	0/-	0/-	0/-	50/60	0/70
	0,56	0/0	0/-	0/-	0/-	0/-	40/50	0/90
2	8,96	0/0	0/-	0/-	30/-	40/-	70/90	0/70
	4,48	0/0	0/-	0/-	20/-	20/-	50/90	0/70
3	8,96	60/0	30/-	0/-	30/-	30/-	70/90	0/60
	4,48	40/0	20/-	0/-	30/-	20/-	40/90	0/60
4	8,96	0/0	0/-	0/-	0/-	30/-	90/100	0/70
	4,48	0/0	0/-	0/-	0/-	0/-	50/90	0/50
5	8,96	0/0	20/-	0/-	50/-	0/-	20/70	20/30
	4,48	0/0	0/-	0/-	30/-	0/-	20/60	0/20
6	8,96	0/0	0/-	0/-	40/-	30/-	70/90	0/10
	4,48	0/0	0/-	0/-	30/-	20/-	40/80	0/10
7	8,96	0/0	0/-	0/-	80/-	70/-	90/100	20/10
	4,48	0/0	0/-	0/-	60/-	60/-	90/100	0/40
8	8,96	0/0	0/-	0/-	70/-	30/-	90/90	20/10
	4,48	0/0	0/-	0/-	50/-	20/-	80/90	0/10
9	8,96	0/0	0/-	0/-	0/-	30/-	70/90	0/10
	4,48	0/0	0/-	0/-	0/-	20/-	50/90	0/60
10	8,96	80/0	70/-	50/-	40/-	70/-	90/70	0/30
	4,48	70/0	30/-	0/-	0/-	70/-	90/60	0/30
11	8,96	0/40	0/-	0/-	0/-	70/-	80/100	30/10
	4,48	0/0	0/-	0/-	0/-	70/-	70/90	0/10
12	8,96	20/30	0/-	0/-	30/-	90/-	100/100	0/10
	4,48	0/20	0/-	0/-	20/-	70/-	100/90	0/10
13	8,96	0/40	0/-	0/-	40/-	70/-	90/100	0/10
	4,48	0/40	0/-	0/-	20/-	60/-	70/90	0/10



31 MAY 1975

A I

DEL BROTE

ANCHAS

COSECHAS

<u>NA</u>	<u>AL</u>	<u>MA</u>	<u>JU</u>
30/90	20/30	0/-	0/90
00/90	20/30	0/-	0/100
50/60	0/70	0/-	0/100
40/50	0/90	0/-	0/80
70/90	0/70	0/-	0/-
50/90	0/70	0/-	0/90
70/90	0/60	0/-	0/-
40/90	0/60	0/-	0/60
90/100	0/70	0/-	0/-
50/90	0/50	0/-	0/80
20/70	20/30	0/-	20/-
20/60	0/20	0/-	20/80
70/90	0/100	0/-	0/-
40/80	0/100	0/-	0/60
90/100	20/100	0/-	0/-
90/100	0/40	0/-	0/100
90/90	20/100	0/-	0/-
80/90	0/100	0/-	0/80
70/90	0/100	0/-	0/-
50/90	0/60	0/-	0/100
90/70	0/30	0/-	30/-
90/60	0/30	0/-	0/60
80/100	30/100	0/-	0/-
70/90	0/100	0/-	0/100
100/100	0/100	0/-	50/100
100/90	0/100	0/-	0/100
90/100	0/100	0/-	50/100
70/90	0/100	0/-	0/100



31.75

TABLA I (Continuación)

EJEMPLO	HG/HA	HIERBAS					ANTES/DESPUES DEL BROTE					COSECHAS		
		CI	HJ	HG	CO	HT	NA	AL	MA	JU	AL	MA	JU	
14	8,96 2,24	20/20 -/	20/- -/	20/- -/	-/- -/	-/- -/	100/100 50/80	50/100 -/	0/60 -/	100/50 -/	50/100 -/	0/60 -/	100/50 -/	
15	8,96 4,48	0/0 0/0	0/- 0/-	0/- 0/-	0/- 0/-	-/- -/	80/100 0/100	/40 /20	0/- 0/-	0/80 0/50	0/40 /20	0/- 0/-	0/80 0/50	
16	8,96 4,48 2,24	20/40 0/- 0/-	30/- 0/- 0/-	0/- 0/- 0/-	100/- 40/- 0/-	-/- -/	100/90 90/100 90/90	0/90 0/90 0/20	0/- 0/- 0/-	0/20 0/20 0/20	0/90 0/90 0/20	0/- 0/- 0/-	0/20 0/20 0/20	
17	8,96 4,48	0/30 0/0	0/- 0/-	0/- 0/-	90/0 40/0	-/- -/	100/100 90/100	0/100 0/100	0/- 0/-	0/100 0/90	0/100 0/100	0/- 0/-	0/100 0/90	
18	8,96 4,48	30/0 0/0	30/- 0/-	30/- 0/-	40/- 0/-	-/- -/	100/100 90/100	/100 0/90	0/- 0/-	0/50 0/30	/100 0/90	0/- 0/-	0/50 0/30	

TABLA I (Continuación)

EJEMPLO	HG/HA	ANTES/DESPUES DEL BROTE						AI
		HIERBAS			HOJAS ANCHAS			
		CI	HJ	HG	CO	HT	NA	
14	8,96	20/20	20/-	20/-	-/-	-/-	100/100	50/100
	2,24	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	50/80	-/-
15	8,96	0/0	0/-	0/-	0/-	-/-	80/100	0/4
	4,48	0/0	0/-	0/-	0/-	-/-	0/100	/2
16	8,96	20/40	30/-	0/-	100/-	-/-	100/90	0/9
	4,48	0/-	0/-	0/-	40/-	-/-	90/100	0/9
	2,24	0/-	0/-	0/-	0/-	-/-	90/90	0/2
17	8,96	0/30	0/-	0/-	90/0	-/-	100/100	0/1
	4,48	0/0	0/-	0/-	40/0	-/-	90/100	0/1
18	8,96	30/0	30/-	30/-	40/-	-/-	100/100	/1
	4,48	0/0	0/-	0/-	0/-	-/-	90/100	0/9



ación)

E

COSECHAS

<u>NA</u>	<u>AL</u>	<u>MA</u>	<u>JU</u>
100/100	50/100	0/60	100/50
50/80	-/-	-/-	-/-
80/100	0/40	0/-	0/80
0/100	-/20	0/-	0/50
100/90	0/90	0/-	0/20
90/100	0/90	0/-	0/20
90/90	0/20	0/-	0/20
100/100	0/100	0/-	0/100
90/100	0/100	0/-	0/90
100/100	-/100	0/-	0/50
90/100	0/90	0/-	0/30



31 JAN 1975

agua destilada, dando una suspensión coloidal turbia. Se diluyeron 0,3 ppm - 1,0 ml de la solución de 30 ppm, con 99,0 ml de agua destilada. (Este nivel de concentración es aproximadamente el límite de solubilidad media en agua de los compuestos de ensayo, y lo más probable es que represente las condiciones reales en el campo bajo las cuales tiene lugar la fitotoxicidad).

Luego se puso una gota (aprox. 0,05 ml) de la solución de ensayo en el verticilo de tres (3) brotes de maíz en la etapa de 2-3 hojas. Las clasificaciones de fitotoxicidad que se muestran en la siguiente Tabla II se realizaron 3 días tras el tratamiento. Los Ejemplos 19-23 son comparaciones de referencia para ésteres C<sub>3</sub> e inferiores.

- 15 Ejemplo 19 - 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de metilo, pf 83-50°C.
- Ejemplo 20 - 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de n-propilo, aceite.
- 20 Ejemplo 21 - 5-(2', 4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de isopropilo, pf 55-80°C
- Ejemplo 22 - 2-nitro-5-(2',4',6'-triclorofenoxi)benzoato de metilo, pf 68-70°C
- Ejemplo 23 - 5-(2',4'-dicloro-6'-fluorofenoxi)-2-nitrobenzoato de metilo, pf 68-70°C

25



TABLA II

CLASIFICACIONES DE FITOTOXICIDAD EN HOJA DE MAIZ

5 5-severa, 4-moderada, 3-suave, 2-ligera, 1-trazas, 0-nada

	<u>EJEMPLO</u>	<u>Concentración de la solución acuosa</u>	
		<u>30 ppm</u>	<u>0,3 ppm</u>
10	1	1	1
	2	3-4	2
	3	3	0-2
	4	3-4	0-2
	5	3-4	0-2
	6	2	0
15	7	2-4	0
	8	3-4	0-1
	9	2-3	0
	10	2-3	0-2
	11	0-2	0
20	12	3	0
	13	0-3	0-1
	14	---	---
	15	0-1	0-1
25	16	0-3	0
	17	0	0



TABLA II (continuación)

CLASIFICACIONES DE FITOTOXICIDAD EN HOJA DE MAIZ

5 5-severa, 4-moderada, 3-suave, 2-ligera, 1-trazas, 0-nada

	<u>EJEMPLO</u>	<u>Concentración de la solución acuosa</u>	
		<u>30 ppm</u>	<u>0,3 ppm</u>
	18	0-2	0
10	-----		
	19	5	4-5
	20	3-4	3
	21	4-5	3-4
	22	4-5	4-5
15	23	5	4-5

Esteres de hidrocarbilo insaturado

20 La preparación de compuestos de la invención en los que el grupo "R" es hidrocarbilo insaturado se ilustra en los ejemplos siguientes. Se pone en evidencia una técnica típica de separación del producto.

25



3 MAYO 1975

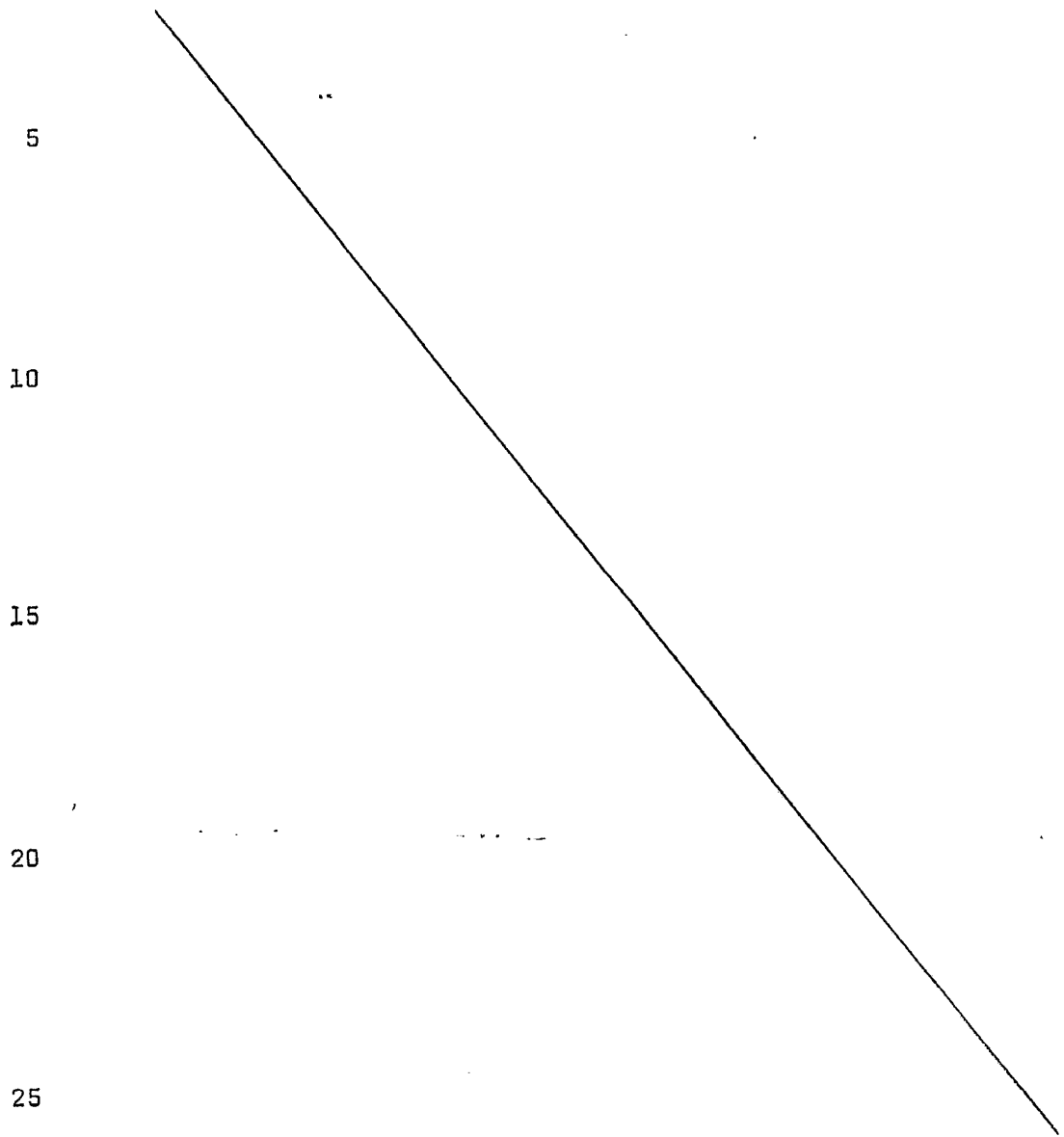
- (26) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de buten-2-  
-ilo, aceite.
- (27) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 2-metil-3-  
-buten-2-ilo, aceite.
- 5 (28) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de propil-2-ilo,  
aceite.
- (29) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 2-metil-3-  
-butil-2-ilo, aceite.
- (30) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 1-metil-2-  
10 -etilpropin-2-ilo, aceite.
- (31) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 1-pentil-2-  
-propinilo, aceite.
- (32) 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 1-etinilci-  
clohexilo, aceite.
- 15 (33) 2-nitro-5-(2',4',6'-triclorofenoxi)benzoato de propin-  
-2-ilo, aceite.
- (34) 2-nitro-5-(2',4',6'-triclorofenoxi)benzoato de 3-butil-  
-2-ilo, aceite.
- (35) 5-(2',4'-dicloro-6'-fluorofenoxi)-2-nitrobenzoato de  
20 propin-2-ilo, aceite.
- (36) 5-(2',4'-dicloro-6'-fluorofenoxi)-2-nitrobenzoato de  
3-butil-2-ilo, aceite.

25 La eficacia como herbicidas de los com-  
puestos de los Ejemplos 24-36, en cuanto a eficacia como



31 MAYO 1975

herbicidas, se muestra en la siguiente Tabla III.



14.5.75

TABLA III  
ANTES/DESPUES DEL BROTE

EJEMPLO	HIERBAS					HOJAS ANCHAS					COSECHAS		
	KG/HA	CI	H3	HG	CO	HI	NA	AL	MA	JU			
24	8,96	30/0	0/-	0/-	40/-	90/-	100/80	0/100	0/-	0/90			
	4,48	30/30	0/-	40/-	60/-	80/-	100/100	20/20	0/-	30/90			
	2,24	0/0	0/-	0/-	100/-	70/-	90/90	0/90	0/-	0/100			
	1,12	0/0	0/-	0/-	0/-	50/-	70/60	1/90	0/-	0/100			
25	8,96	80/30	70/-	-/-	-/-	-/-	0/100	-/90	-/-	-/80			
26	8,96	0/50	0/-	0/-	20/-	60/-	80/100	20/100	0/-	0/100			
	4,48	0/40	0/-	0/-	0/-	50/-	70/90	0/60	0/-	0/80			
27	8,96	0/40	0/-	0/-	0/-	70/-	70/50	0/0	0/-	0/60			
	4,48	0/20	0/-	0/-	40/-	30/-	0/40	0/0	0/-	0/30			
28	8,96	30/0	0/-	0/-	60/-	50/-	70/90	0/100	0/-	0/100			
	4,48	0/0	0/-	0/-	50/-	40/-	70/0	30/100	0/-	30/100			
29	8,96	50/0	0/-	30/-	0/-	70/-	100/90	40/100	0/-	0/100			
	4,48	20/0	20/-	0/-	30/-	30/-	90/-	20/70	0/-	0/50			
	2,24	30/0	0/-	0/-	70/-	80/-	100/90	0/20	0/-	0/100			
30	8,96	90/0	50/-	30/-	30/-	100/90	100/90	20/60	0/-	0/90			
	4,48	80/0	20/-	0/-	0/-	80/-	100/80	0/40	0/-	0/30			
	2,24	0/0	0/-	0/-	0/-	30/-	40/80	0/30	0/-	0/20			
31	8,96	0/30	0/-	0/-	0/-	50/-	30/60	0/40	30/-	50/80			
32	8,96	0/0	0/-	0/-	30/-	-/-	90/80	0/20	0/-	0/100			
33	8,96	60/30	40/-	30/-	0/-	-/-	50/90	0/30	0/-	0/80			
	4,48	40/0	0/-	20/-	0/-	-/-	20/90	0/30	0/-	0/40			

TABLA III  
ANTES/DESPUES DEL BROTE

<u>EJEMPLO</u>	<u>KG/HA</u>	<u>HIERBAS</u>			<u>HOJAS ANCHAS</u>				<u>AI</u>
		<u>CI</u>	<u>HJ</u>	<u>HG</u>	<u>CO</u>	<u>HT</u>	<u>NA</u>		
24	8,96	30/0	0/-	0/-	40/-	90/-	100/80	0/11	
	4,48	30/30	0/-	40/-	60/-	80/-	100/100	20/21	
	2,24	0/0	0/-	0/-	100/-	70/-	90/90	0/91	
	1,12	0/0	0/-	0/-	0/-	50/-	70/60	1/91	
25	8,96	80/30	70/-	-/-	-/-	-/-	0/100	-/91	
26	8,96	0/50	0/-	0/-	20/-	60/-	80/100	20/11	
	4,48	0/40	0/-	0/-	0/-	50/-	70/90	0/61	
27	8,96	0/40	0/-	0/-	0/-	70/-	70/50	0/0	
	4,48	0/20	0/-	0/-	40/-	30/-	0/40	0/0	
28	8,96	30/0	0/-	0/-	60/-	50/-	70/90	0/1	
	4,48	0/0	0/-	0/-	50/-	40/-	70/0	30/1	
29	8,96	50/0	0/-	30/-	0/-	70/-	100/90	40/1	
	4,48	20/0	20/-	0/-	30/-	80/-	90/-	20/7	
	2,24	30/0	0/-	0/-	70/-	80/-	100/90	0/2	
30	8,96	90/0	50/-	30/-	30/-	100/90	100/90	20/6	
	4,48	80/0	20/-	0/-	0/-	80/-	100/80	0/4	
	2,24	0/0	0/-	0/-	0/-	30/-	40/80	0/3	
31	8,96	0/30	0/-	0/-	0/-	50/-	30/60	0/4	
32	8,96	0/0	0/-	0/-	30/-	-/-	90/80	0/2	
33	8,96	60/30	40/-	30/-	0/-	-/-	50/90	0/3	
	4,48	40/0	0/-	20/-	0/-	-/-	20/90	0/3	



31 MAYO 1975

A III  
DEL BROTE

<u>AS</u>	<u>COSECHAS</u>			
<u>NA</u>	<u>AL</u>	<u>MA</u>	<u>JU</u>	
100/80	0/100	0/-	0/90	
100/100	20/20	0/-	30/90	
90/90	0/90	0/-	0/100	
70/60	1/90	0/-	0/100	
0/100	-/90	-/-	-/80	
80/100	20/100	0/-	0/100	
70/90	0/60	0/-	0/80	
70/50	0/0	0/-	0/60	
0/40	0/0	0/-	0/30	
70/90	0/100	0/-	0/100	
70/0	30/100	0/-	30/100	
100/90	40/100	0/-	0/100	
90/-	20/70	0/-	0/50	
100/90	0/20	0/-	0/100	
100/90	20/60	0/-	0/90	
100/80	0/40	0/-	0/30	
40/80	0/30	0/-	0/20	
30/60	0/40	30/-	30/80	
90/80	0/20	0/-	0/100	
50/90	0/30	0/-	0/80	
20/90	0/30	0/-	0/40	



31

TABLA III (Continuación)

ANTES/DESPUES DEL BROTE

EJEMPLO	KG/HA	HIERBAS			HOJAS ANCHAS			COSECHAS		
		CI	HQ	HG	CO	HI	NA	AL	MA	JU
34	8,96	0/0	0/-	0/-	0/-	-/-	80/100	0/40	0/-	0/90
	4,48	0/0	0/-	0/-	0/-	-/-	50/90	0/30	0/-	0/80
35	8,96	90/30	40/-	50/-	0/-	-/-	100/100	0/100	0/-	0/50
	4,48	90/20	0/-	0/-	0/-	-/-	90/100	0/90	0/-	0/30
36	8,96	90/40	60/-	30/-	90/-	-/-	100/100	0/100	0/-	0/30
	4,48	80/30	70/-	0/-	80/-	-/-	100/100	0/90	0/-	0/0

TABLA III (Continuación)

ANTES/DESPUES DEL BROTE

<u>EJEMPLO</u>	<u>KG/HA</u>	<u>HIERBAS</u>			<u>HOJAS ANCHAS</u>			
		<u>CI</u>	<u>HJ</u>	<u>HG</u>	<u>CO</u>	<u>HT</u>	<u>NA</u>	
34	8,96	0/0	0/-	0/-	0/-	-/-	80/100	0
	4,48	0/0	0/-	0/-	0/-	-/-	50/90	0
35	8,96	90/30	40/-	50/-	0/-	-/-	100/100	0
	4,48	90/20	0/-	0/-	0/-	-/-	90/100	0
36	8,96	90/40	60/-	30/-	90/-	-/-	100/100	0
	4,48	80/30	70/-	0/-	80/-	-/-	100/100	0



31 1975

uación)

<u>NA</u>	<u>COSECHAS</u>		
	<u>AL</u>	<u>MA</u>	<u>JU</u>
0/100	0/40	0/-	0/90
0/90	0/30	0/-	0/80
0/100	0/100	0/-	0/50
0/100	0/90	0/-	0/30
0/100	0/100	0/-	0/30
0/100	0/90	0/-	0/0



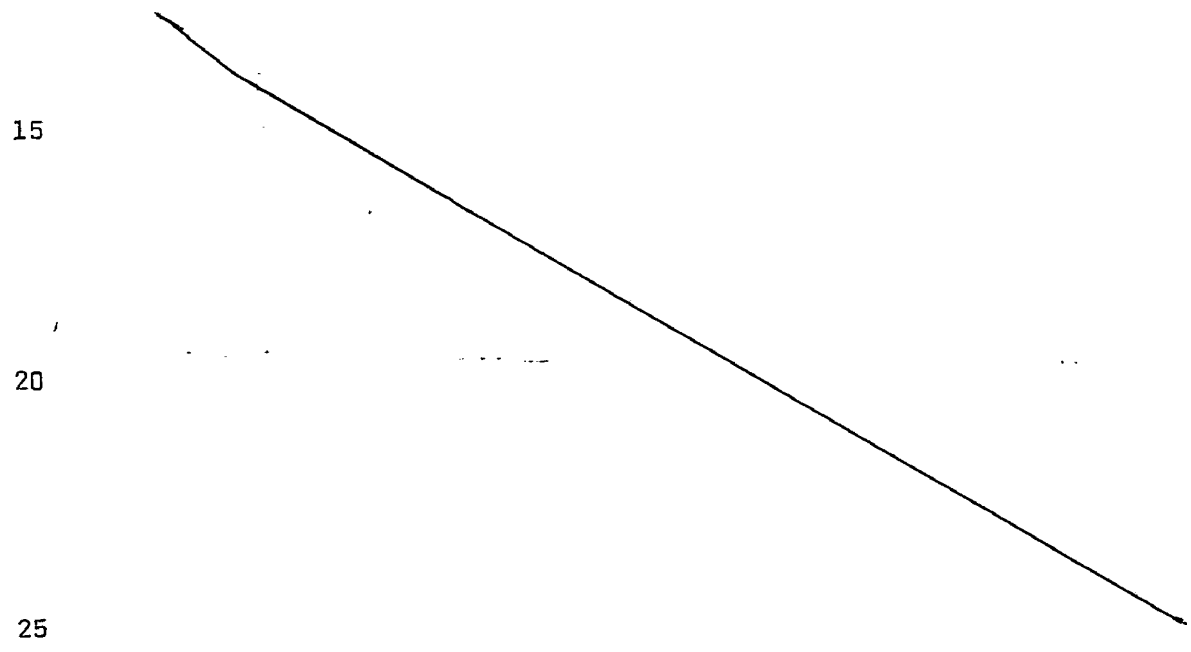
Los compuestos de la presente invención se pueden aplicar de diversas maneras para conseguir la acción herbicida. Se pueden aplicar por sí mismos, como sólidos o en forma vaporizada, pero preferiblemente se aplican como componentes tóxicos de composiciones pesticidas del compuesto y un vehículo. Estas composiciones se aplican de preferencia directamente al terreno, y se incorporan en él. Las composiciones se pueden aplicar como granulados o polvos; como pulverizaciones líquidas, ó como pulverizaciones impulsadas por gas, y pueden contener, además de un vehículo, aditivos tales como agentes emulgentes, agentes adhesivos, gases comprimidos al estado líquido, odorantes, estabilizadores, y similares. Se pueden usar una amplia variedad de vehículos líquidos y sólidos. Entre los ejemplos no limitativos de vehículos sólidos se incluyen el talco, bentonita, tierra de diatomeas, pirofilita, tierra de batán, yeso, harinas derivadas de semilla de algodón y cáscaras de nuez, y diversas arcillas naturales y sintéticas que tienen un pH que no exceda de aproximadamente 9,5. Entre los ejemplos no limitativos de vehículos líquidos se incluyen el agua, disolventes orgánicos tales como alcoholes, cetonas, amidas y ésteres, aceites minerales tales como queroseno, aceites ligeros, y aceites medios, y aceites vegetales tales como aceite de semilla de algodón.

En la práctica, la aplicación herbicida

31 MAR 1976

5 se mide en kilos de herbicida aplicado por hectárea. Los compuestos de la invención son herbicidas eficaces cuando se aplican en cantidades herbicidas, es decir, en proporciones entre aproximadamente 0,22 y aproximadamente 11,2 kg/Ha.

10 Aunque la presente invención se ha descrito con realizaciones preferidas, se ha de entender que se puede recurrir a modificaciones y variaciones, sin salir del espíritu y ámbito de la invención, como lo entenderán fácilmente los expertos en la técnica. Se considera que tales modificaciones y variaciones están dentro del alcance y ámbito de las reivindicaciones adjuntas.



14.5.75



31 MAYO 1975

5

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 7 de Junio de 1974, bajo el Nº 477.233, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

20

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1ª.- Un procedimiento para preparar ésteres de ácido fenoxibenzoico de la fórmula:

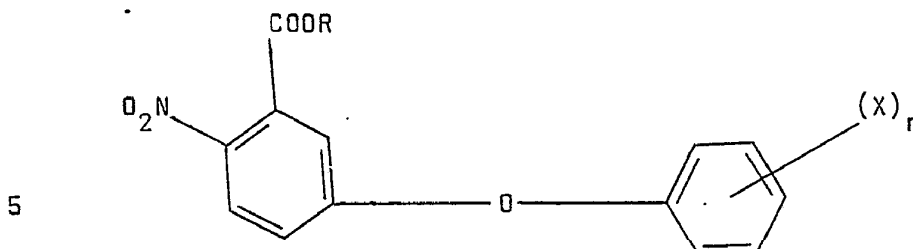
---

27.5.75

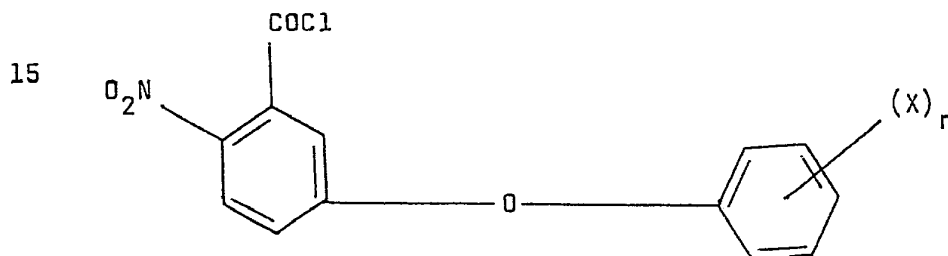
- 25 -



31 MAY 1975



10 donde X es halógeno, n es 1 a 3, y R es alcoholo ( $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ ),  
cicloalcoholo ( $\text{C}_3\text{-C}_8$ ) o hidrocarbilo insaturado ( $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ ),  
que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula  
la



20

25 en donde X y n son como se han definido previamente,  
con un compuesto de la fórmula ROH en donde R es como  
se ha definido previamente.

27.5.75

- 26 -



2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que se obtiene 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de ciclohexilo.

5 3a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que se obtiene 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 2-octilo.

4a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que se obtiene 2-nitro-5-(2',4',6'-triclclorofenoxi)benzoato de ciclohexilo.

10 5a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que se obtiene 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 3-butin-2-ilo.

15 6a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que se obtiene 5-(2',4'-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 2-metil-3-butin-2-ilo.

7a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que se obtiene 5-(2',4'-dicloro-6'-fluorofenoxi)-2-nitrobenzoato de 3-butil-2-ilo.

20 8a.- Un procedimiento para preparar ésteres de ácido fenoxibenzoico.

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

25

27.5.75

- 27 -

31 MAYO 1975

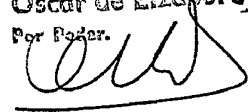
Esta Memoria consta de veintiocho hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,  
P.A.

31 MAYO 1975

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.



10

15

20

25

27.5.75

- 28 -

EAS.-

