

Inf. Cl. CO7C//AOLN

CONCEDIDA

-7 FEB. 1977

PATENTE DE INVENCION

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en 6250 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES HERBICIDAS".

Memoria descriptiva

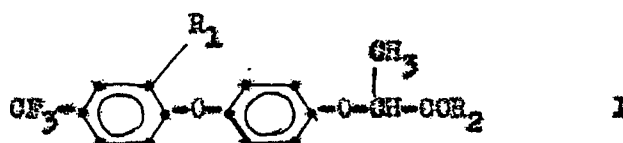
Por la solicitud de patente alemana publicada nº 2.223.894 se conocen los ácidos 4-fenoxi-fenoxi-alcancocarboxílicos y sus derivados, así como su acción herbicida. Tales compuestos son también objeto de las solicitudes de patentes alemanas publicadas nº 1.668.896 y 2.136.828.

Desconocidos eran hasta ahora los ácidos 4-fenoxi-fenoxi-alcancarboxílicos que contuvieran grupos trifluormetilos.

10 Ha sido descubierto que los ácidos (4-trifluormetil-fenoxi)-fenoxi-propiónicos y sus derivados funcionales poseen una aptitud muy buena como herbicidas selectivos contra malas hierbas en plantas de cultivo.

Objeto del invento es por consiguiente el procedimiento para la obtención de compuestos de la fórmula general

15



en la que

R_1 significa hidrógeno o halógeno, y

20

R_2 hidroxilo, alcoxi (C_1-C_6), ciclohexiloxi, feniloxi, feniltio, hidracino, amino, alcohilamino (C_1-C_4), di-alcoholamino (C_1-C_4), fenilamino (pudiendo el radical fenilo estar también sustituido por halógeno o trifluorometilo), o bien el grupo $-COat$, siendo Cat el catión de una base inorgánica u orgánica.

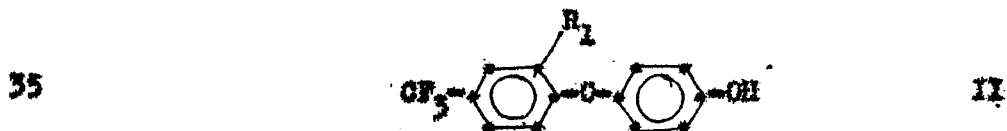
25

Radicales R_2 preferentes son hidroxilo, alcoxi (C_1-C_6), así como $COat$, siendo "Cat", por ejemplo, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $1/2 Ca^{2+}$ o el catión de una base orgánica tal como trietilamina, trisilamina, piridina o dimetilenilina. R_1 es preferentemente hidrógeno.

30

Los compuestos conforme al invento de la fórmula I se obtienen

a) haciendo reaccionar 4-fenoxifenoles de la fórmula



con derivados del ácido propiónico de la fórmula



en la que X representa halógeno o un grupo éster del ácido sulfónico, o

b) haciendo reaccionar un éter 4-halógeno-difenílico de la fórmula



con ácido láctico o sus derivados funcionales de la fórmula



y, si así se desea, transformando los compuestos obtenidos de la fórmula I, mediante esterificación, saponificación, formación de sales, transesterificación o amidación, en otros derivados funcionales de la fórmula I.

55 En las fórmulas III y IV, halógeno significa preferentemente cloro o bromo, por lo que en calidad de ácidos pro

pidínicos halogenados se emplean en primer término ácido α -
bromopropiónico o respectivamente α -cloropropiónico. Como de
rivados de ésteres del ácido sulfónico de la fórmula III hay
que considerar sobre todo los del ácido metansulfónico ("me-
silitos"), del ácido p-toluolsulfónico ("toluolatos"), del áci-
do benzenosulfónico, así como del ácido p-bromobenzenosulfóni-
co.

La reacción conforme a a) se practica ventajosamente
en un disolvente orgánico. Como disolventes se emplean ven-
tajosamente cetonas tales como la acetona o la dietilcetona,
amidas carbonílicas como la dietilformamida, sulfóxidos como
el dimetilsulfóxido, o bien hidrocarburos aromáticos como el
benceno o el tolueno. Se trabaja en presencia de un compues-
to alcalino para fijar el ácido halógeno o respectivamente el
ácido sulfónico liberado, tal como, por ejemplo, carbonato po-
tásico, o bien una base orgánica terciaria, por ejemplo, trie-
tilamina.

Una vez terminada la reacción, se procede a separar
de la sal hidrácida o sulfónica formada, mediante filtración
o tratamiento con agua, el éster formado o respectivamente
otros derivados del ácido carboxílico obtenido, aislándose
después de eliminarse eventualmente al mismo tiempo el disol-
vente orgánico.

Los derivados así obtenidos pueden purificarse por
procedimientos usuales, por ejemplo, mediante destilación o

recristalización desde disolventes orgánicos, eventualmente mezclados con agua.

En la reacción conforme a b) se trabaja en las condiciones usuales de la síntesis del feniléster conforme a III manera.

85

Los distintos derivados funcionales de la fórmula I pueden transformarse entre sí de la manera en sí conocida. Así, por ejemplo, el éster carboxílico obtenido puede saponificarse con álcali, empleando para ello ventajosamente lejías acuosas en presencia de alcoholes inferiores, y calentando. La solución alcalina se acidula finalmente, precipitando el ácido libre en forma cristalina o de aceite.

90

En el caso de emplearse ácidos propiónicos halogenados libres para la reacción con los fenoxifenoles, se puede a continuación esterificar el grupo carboxilo de la manera usual. A este respecto es lo mejor trabajar en presencia de cantidades catalíticas de ácido, tales como los ácidos sulfúrico, toluensulfónico o clorhídrico, o bien en presencia de otros catalizadores ácidos. Como tales pueden ser citados los ácidos Lewis como el trifluoruro de boro, o también intercambiadores ácidos de iones.

95

100

Como alcoholes para la esterificación pueden considerarse:

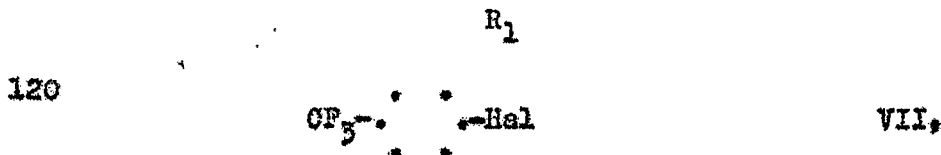
Alcoholes alifáticos de cadena recta o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, así como ciclohexanol.

105

110 Para la esterificación se pueden emplear también los cloruros ácidos fácilmente accesibles, por ejemplo, mediante la reacción de los ácidos carboxílicos de la fórmula I con cloruro de tionilo, y que con los alcoholes citados proporcionan los ésteres correspondientes.

115 Otros derivados de la fórmula I se obtienen mediante la reacción de los cloruros ácidos con aminas o anilinas. También se pueden obtener, por ejemplo, a partir de los ésteres y mediante reacción con, por ejemplo, aminas, las amidas correspondientes.

Los materiales de partida de la fórmula II pueden obtenerse haciendo reaccionar bencenos p-trifluorhalogenados de la fórmula general.



en la que Hal significa con preferencia Cl ó Br, en disolventos polarapróticos y a temperaturas de 120º hasta 200º C, con derivados de la hidroquinona de la fórmula general



130 en la que Cat es un catión monovalente, con preferencia Na, K, y R₄ tiene el mismo significado que Cat, o bien significa hidrógeno, un grupo protector para el segundo grupo OH de la hidroquinona, tal como un grupo alcohol, con preferencia un grupo alcohol

(C₁-C₄), o bencilo, en especial metilo, o también Cat, y desdoblado eventualmente el grupo protector R₄ de la manera en sí conocida (compárese la solicitud P 24 33 066.3 (HOE 74/P 189)).

135

Los compuestos conforme al invento están relacionados químicamente de manera íntima con los ácidos fenoxi-grasos, por ejemplo, el ácido (2,4-dicloro-fenoxi)-acético y el ácido (2,4-dicloro-fenoxi)-propiónico y otros, pero en su acción se diferencian fundamentalmente de ellos. En contraposición a los citados herbicidas de sustancias para el crecimiento, cuyo espectro de actividad se extiende a malas hierbas dicotiledóneas, éstos combaten exclusivamente malas hierbas monocotiledóneas. Estas malas hierbas monocotiledóneas pueden ser aniquiladas, tanto por el procedimiento de preacumulación, como también por el de postacumulación, con en parte dosisaciones sorprendentemente pequeñas, mientras que incluso en hiperdosisaciones considerables no son atacadas, o bien tan sólo poco atacadas las plantas de hoja ancha. Especialmente pronunciada es la acción contra las malas hierbas monocotiledóneas de varios años (perennes), tales como la grama (*Agropyron repens*) y la hierba de Bermudas (*Cynodon dactylon*), que con los agentes tradicionales no pueden combatirse selectivamente en plantas de cultivo nada más que muy difícilmente.

140

145

150

155

Es sorprendente asimismo que puedan ser empleadas también en el arroz (una planta de cultivo gramínea) para con

batir las malas hierbas. Al mismo tiempo se pueden combatir eficazmente las malas hierbas en plantas de cultivo dicotiledóneas, tales como remolachas azucareras, leguminosas, algodón, verduras y otras.

160

Debido a esta acción especial frente a las malas hierbas, sobre todo la cola de zorra, la avena loca, el almorojo, el amor de hortelano y otras, los nuevos compuestos son superiores a un gran número de preparados herbicidas acreditados, en campos invadidos fuertemente por las malas hierbas. Una ven-

165

taja especial radica en que los agentes conforme al invento pueden ser aplicados tanto antes, como después de brotar las plantas. Esto no es posible con las sustancias activas herbicidas selectivas hasta ahora conocidas, para la lucha contra las ma-

170

las hierbas; así, por ejemplo las sustancias tales como "Triallat" (N,N-diisopropil-tiol-2,3,3-tricloroalil-carbamato), la "Nitralina" (N,N-dipropil-2,6-dinitro-4-metilsulfoanilina), el "TCA" (tricloroacetato sódico), pueden ser aplicadas tan sólo

175

antes del brote, mientras que el "Clorofenpropmetilo" (éster metílico del ácido 2-Cl-3-(4'-cloro-fenil)-propiónico) se emplea únicamente después del brote. Otra ventaja de las sustancias conforme al invento estriba en que controlan un espectro relativamente ancho dentro del grupo de las malas hierbas, mientras que importantes productos conocidos, tales como, por ejemplo, los que acaban de ser citados, poseen tan sólo un espectro

180

de actividad limitado.

Las cantidades de aplicación necesarias para el exterminio total de las malas hierbas son en parte manifiestamente menores que en los herbicidas conocidos, mencionados más arriba.

185 Los agentes conforme al invento contienen las sustancias activas de la fórmula I generalmente en cantidades de 2 - 95 % en peso. Pueden ser aplicados en las formulaciones usuales, en forma de polvos humectables, concentrados emulsionables, soluciones pulverizables, polvos proyectables o granulados.

190 Los polvos humectables son preparados dispersables uniformemente en agua, que a la vez que la sustancia activa contienen, además de un diluyente o una sustancia inerte, también agentes mojantes, por ejemplo, alcoholfenoles polioxetilados, oleil o estearilaminas polioxetiladas, alcohol o alcoholfenil-sulfonatos, y agentes dispersantes, por ejemplo, sodio ligninsulfónico, sodio 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfónico, sodio dibutilnaftalinsulfónico o también sodio oleilatitaúrico.

200 Los concentrados emulsionables se obtienen disolviendo de la sustancia activa en un disolvente orgánico, por ejemplo, butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xilol, o también aromáticos de punto de ebullición más alto.

205 Para conseguir suspensiones o emulsiones buenas en agua, se agregan asimismo agentes mojantes de la serie citada más arriba.

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.

210

Soluciones pulverizables, tales como se venden muchas veces en botes pulverizadores, contienen la sustancia activa disuelta en un disolvente orgánico, existiendo a la vez en calidad de agente expansivo, una mezcla de fluorocloro-hidrocarburos.

215

Los granulados pueden obtenerse, bien sea atomizando la sustancia activa sobre un material inerte granulado adsorbente, o bien aplicando concentraciones de sustancia activa mediante agentes adhesivos, por ejemplo, polialcohol vinílico, sodio poliacrílico o también aceites minerales, sobre la superficie de sustratos, tales como arena, calinitas o material inerte granulado. También pueden obtenerse sustancias activas apropiadas de la manera usual para la producción de fertilizantes granulados, y mezcladas con fertilizantes si así se desea.

220

225

En los agentes herbicidas, las concentraciones de las sustancias activas pueden ser distintas en las formulaciones corrientes en el comercio. En polvos humectables varía la concentración de sustancia activa entre, por ejemplo, aproximadamente 10 % y 95 %, consistiendo el resto en las adiciones de formulaciones citadas más arriba. En concentrados emulsionables es la concentración de sustancia activa de aproximadamente 10 % a 80 %.

230

Las formulaciones de polvos proyectables contienen casi siempre 5 - 20 % de sustancia activa, y las soluciones rociables, aproximadamente 2 - 20 %. En los granulados, el contenido de sustancia activa depende en parte de si el compuesto activo se encuentra en estado líquido o sólido, y de los medios auxiliares de granulación, cargas, etcétera, que son empleados.

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 ya más con otras sustancias inertes antes de ser aplicados. 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 y 10,0 kg de sustancia activa por hectárea, si bien acciende con preferencia a entre 0,5 y 2,5 kg/ha.

Las sustancias activas conforme al invento se pueden combinar con otros herbicidas e insecticidas del suelo. Como herbicidas conocidos apropiados para una combinación con el nuevo producto reivindicado, pueden ser considerados los compuestos reseñados a continuación por sus "common names" (nombres comunes) y respectivamente por su designación química:

| | |
|---------------------------|---|
| Derivados de la urea: | Linurena, cloroxurena, monolinurena, fluometurena, diurena; |
| Derivados de la triacina: | Sinazina, atrazina, ametrina, prometrina, desmetrina, metoprotrina; |

Derivados del urazilo: lonazilo, bromazilo;

Derivados de la pirazona: 1-fenil-4-amino-5-cloropiridazona-(6);

Preparados de sustancias
del crecimiento:

260

Ácido 2,4-dicloro-fenoxi-acético,
Ácido 4-cloro-2-metilfenoxi-acético,
Ácido 2,4,5-triclorofenoxi-acético,
Ácido 4-cloro-2-metilfenoxi-butírico,
Ácido 2,3,6-triclorobenzoico;

Derivados del ácido car-
bamínico:

Barbano, fenmedifamo, trialato, diala-
to, vernolato y 2-cloro-alil-N,N-die-
til-ditiocarbamato, swep;

Derivados del dinitrofe-
nol:

265

Dinitro-o-cresol, dinoseb,
dinoseb-acetato;

Ácidos alifáticos clo-
rados:

Tricloroacetato sódico, dalapon;

Amidas:

Difensida, N,N-dialil-cloro-acetamida;

Compuestos de dipiridílico: Paraquat, diquat, morfauquat;

Anilinas:

270

N-(3,4-diclorofenil)-metacrilamida,
propanilo, solano, monalidas, 2-cloro-
2',6'-di-til-N-(metoximetil)-acetanili-
da, propacloro;

Nitrilos:

Diclobenilo, lexinilo;

Otros preparados:

Flurenol, 3,4-dicloropropionanilida,
trifluralina, bensulida, monosodios-
tilarsenato, 4-trifluorometil-2,4'-di-
nitro-difeniléter.

275

Otra forma de aplicación de la presente sustancia ac-
tiva consiste en su mezcla con fertilizantes, obteniéndose así
agentes fertilizantes y al mismo tiempo herbicidas.

EJEMPLOS DE FORMULACIONES

Ejemplo A:

280

Unos polvos humectables fácilmente dispersables en

agua se obtienen mezclando y moliendo en un molino de espigas 25 partes en peso de ácido α -[4-(4'-trifluormetil-fenoxy)-fenoxy]-propiónico, en calidad de sustancia activa,

- 285 64 partes en peso de cuarzo con contenido de caolina, en calidad de sustancia inerte,
10 partes en peso de potasio ligninsulfónico, y
1 parte en peso de sodio oleilmetiltaurínico, en calidad de agente mojante y dispersante.

290 Ejemplo B:

Unos polvos proyectables bien apropiados para su empleo en calidad de agente exterminador de malas hierbas se obtiene mezclando y moliendo en un molino de espigas

- 295 10 partes en peso de ácido α -[4-(4'-trifluormetil-fenoxy)-fenoxy]-propiónico, en calidad de sustancia activa, y

90 partes en peso de talco, en calidad de sustancia inerte.

Ejemplo C:

Un concentrado emulsionable consiste en

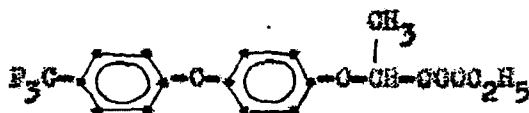
- 300 15 partes en peso de éster etílico del ácido α -[4-(2'-cloro-4'-trifluormetil-fenoxy)-fenoxy]-propiónico,
75 partes en peso de ciclohexanona en calidad de disolvente, y
10 partes en peso de nonilfenol oxetilado (10 Aeo), en calidad de emulgente.

305 EJEMPLOS DE OBTENCION

Ejemplo 1: Éster etílico del ácido α -[4-(4'-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico

25,4 g (0,1 moles) de 4-trifluorometil-4'-hidroxi-difeniléter se disuelven en 100 ml de dimetilformamida, se mezclan con 20 g (0,145 moles) de K_2CO_3 y 19 g (0,124 moles) de éster etílico del ácido α -bromopropiónico, y agitando se calientan durante 3 horas a 100°C. Se vierten en 400 ml de agua y se efectúa la separación. La fase acuosa se extrae con cloro de metileno, y las soluciones orgánicas reunidas se secan y concentran mediante evaporación. Se obtienen 31,5 g (89 % de la teoría) de éster etílico del ácido α -[4-(4'-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico, con un punto de fusión de 45° - 48° C.

320

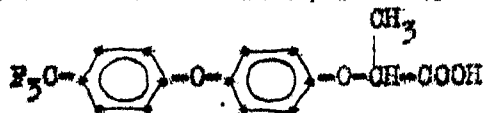


Ejemplo 2: Ácido α -[4-(4'-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico

81 g (0,23 moles) del éster obtenido en el ejemplo 1 se calientan con 300 ml de NaOH 2n, agitando hasta haberse producido una solución clara. Esta se concentra hasta dos tercios en un evaporador por rotación, y se acidula con ácido clorhídrico concentrado. El precipitado producido se extrae por absorción, y se lava con agua. Después de recristalizar desde tolueno/éter de petróleo, se obtienen 60 g (91 % de la teoría) de ácido α -[4-(4'-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico, con

330

un punto de fusión de 140° - 143° C.



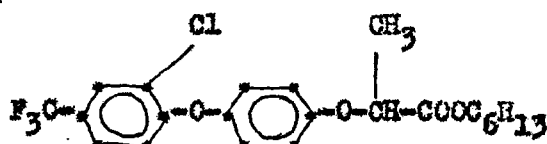
335

Ejemplo 3: Éster n-hexílico del ácido α -[4-(2'-cloro-4'-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico

340

23,9 g (0,1 moles) de 2-cloro-4'-hidroxi-trifluorometil-difeniléter, disueltos en 100 ml de dimetilformamida, se mezclan con 20 g (0,135 moles) de carbonato potásico molido en forma finísima, y con 25 g (0,11 moles) de éster n-hexílico del ácido α -bromopropiónico, y se calienta durante 3 horas a 100°C. Se vierte en agua, se separa, se esterifica, se secan las soluciones orgánicas y se destila. Se obtienen 36,6 g (89 % de la teoría) de éster n-hexílico del ácido α -[4-(2'-cloro-4'-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico en forma de aceite, con un punto de ebullición $P_{0,002}$ de 194° C.

345



350

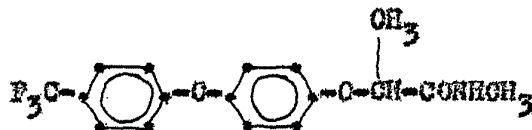
Ejemplo 4: Metilamida del ácido α -[4-(4'-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico

355

20 g (0,056 moles) del éster obtenido como en el ejemplo 1 se disuelven en 100 ml de metanol, se mezclan y agitan con 20 ml de una solución acuosa de metilamina al 40 %, hasta que el precipitado producido por lo pronto se ha disuelto, y se deja reposar todavía otras 6 horas. Se precipita con agua y se

recristaliza desde metanol/agua. Se obtienen 16,9 g (86 % de la teoría) de metilestere del ácido α -[4-(4'-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico, con un punto de fusión de 129°-132° C.

360



De manera análoga a los ejemplos precedentes se obtienen los otros compuestos de la fórmula I indicados en la tabla siguiente:

365

Tabla

| Ejemplo Nº | Compuestos de la fórmula I | | Fp/Pf. |
|---------------|----------------------------|----------------|---|
| | R ₁ | R ₂ | |
| 5 | 4-CF ₃ | H | Fp 0,045 142°G |
| 6 | 4-CF ₃ | H | Pf. 39° - 40°G |
| 7 | 4-CF ₃ | H | Pf. 36° - 38°G |
| 370 | 4-CF ₃ | H | Pf. 36° - 38°G |
| 8 | 4-CF ₃ | H | Pf. 55° - 57°G |
| 9 | 4-CF ₃ | H | Pf. 55° - 57°G |
| 10 | 4-CF ₃ | H | Fp 0,05 178°G |
| 11 | 4-CF ₃ | H | O ⁻ Na ⁺ - |
| 12 | 4-CF ₃ | H | O ⁻ HN(C ₂ H ₅) ₂ ⁺ - |
| 375 | 4-CF ₃ | 2-Cl | Pf. 73° - 77°G |
| 14 | 4-CF ₃ | 2-Cl | Fp 0,05 155°G |
| 15 | 4-CF ₃ | 2-Cl | Fp 0,04 162°G |
| 16 | 4-CF ₃ | 2-Cl | Fp 0,2 162°G |
| 17 | 4-CF ₃ | 2-Cl | Fp 0,04 142°G |
| 380 | 4-CF ₃ | 2-Cl | Fp 0,002 161°G |

| Ejemplo Nº | Compuestos de la fórmula I | | | P _o /P _f . |
|---------------|----------------------------|----------------|------------------------------------|----------------------------------|
| | | R ₁ | R ₂ | |
| 19 | 4-CF ₃ | 2-Cl | OC ₄ H ₉ (i) | P _o 0,03 17320 |
| 20 | 4-CF ₃ | 2-Cl | NHCH ₃ | P _f . 1072 - 11020 |
| 385 21 | 4-CF ₃ | 2-Br | OC ₂ H ₅ | P _o 0,04 16320 |
| 22 | 4-CF ₃ | H | O-ciclohexilo | P _o 0,1 18020 |
| 23 | 4-CF ₃ | 2-Cl | O-ciclohexilo | P _o 0,06 18920 |
| 24 | 4-CF ₃ | H | OC ₆ H ₅ | P _f . 38 - 4320 |
| 25 | 4-CF ₃ | 2-Cl | OC ₆ H ₅ | P _o 0,01 20020 |
| 390 26 | 4-CF ₃ | H | SO ₆ H ₅ | P _f . 57 - 5920 |
| 27 | 4-CF ₃ | 2-Cl | SO ₆ H ₅ | P _f . 45 - 4820 |
| 28 | 4-CF ₃ | H | NH ₂ | P _f . 156 - 15720 |
| 29 | 4-CF ₃ | H | NH-NH ₂ | P _f . 127 - 13520 |
| 30 | 4-CF ₃ | 2-Cl | NH ₂ | P _f . 96 - 9820 |
| 395 31 | 4-CF ₃ | 2-Cl | NH-NH ₂ | P _f . 147 - 14920 |

Ejemplo 32:

Anilida del ácido α -[4-(4'-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico.

a) Cloruro del ácido α -[4-(4'-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico

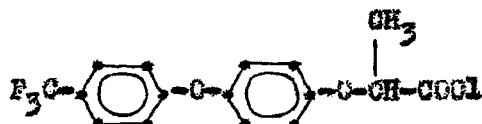
400

35 g (0,106 moles) del ácido carboxílico obtenido en el ejemplo 1 se calientan durante 3 horas a reflujo, junto con 35 g de cloruro de tionilo y una gota de dimetilformamida. Después se expulsa mediante destilación en el vacío el exceso de cloruro de tionilo. Después de la destilación se obtienen 32,6 g

405

(90 % de la teoría) de cloruro del ácido α -[4-(4'-trifluorometil-fenoxy)-fenoxy]-propiónico, con un punto de ebullición $P_{0,01}$ de 140^o C.

410



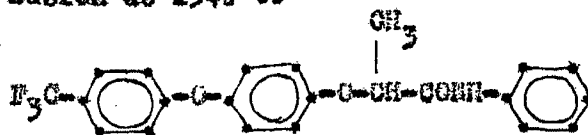
b) Anilida del ácido α -[4-(4'-trifluorometil-fenoxy)-fenoxy]-propiónico

415

31 g (0,09 moles) del cloruro ácido obtenido en el ejemplo 22.1, disueltos en 50 ml de tolueno, se agregan a 16,8 g (0,18 moles) de anilina en 100 ml de tolueno. Se sigue agitando durante una hora, se absorbe y el precipitado se dispersa con HCl ln (100 ml). Se absorbe, se lava con agua, y se recristaliza desde etanol.

420


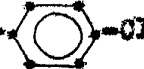

Se obtienen 25,4 g (70 % de la teoría) de anilida del ácido α -[4-(4'-trifluorometil-fenoxy)-fenoxy]-propiónico, con un punto de fusión de 134^o C.










De manera análoga se obtuvieron asimismo

425

Componentes de la fórmula I

| N ^o | R ¹ | R ² | Pf. (°C) |
|----------------|----------------|---|-----------|
| 33 | Cl | NH-  | 127 |
| 34 | Cl | NH-  | 137 - 138 |
| 430 | H | NH-  | 134 |

| No | R ¹ | R ² | Pf. (pp) |
|-----|----------------|--|----------|
| 36 | H | NH-  -CH ₃ | 123-124 |
| 37 | H | NH-  -Cl | 142-144 |
| 435 | H | NH-  -CF ₃ | 125-127 |
| 39 | H | NH-  -Cl | 123-124 |
| 40 | Cl | NH-  -CH ₃ | 139-142 |
| 440 | Cl | NH-  -CF ₃ | 107-108 |
| 42 | Cl | NH-  -Cl | 121-126 |

Los "generic names" (nombres genéricos) empleados en los ensayos biológicos siguientes, designan a los compuestos siguientes:

445

- Dicloroprop = ácido 2-(2,4)-diclorofenoxipropiónico;
- Clorofenpropastilo = 2-cloro-3-(4-clorofenil)-metilpropionato;
- Nitralina = N,N-dipropil-2,6-dinitro-4-metilsulfonani-
lina;
- Triallato = N,N-disopropil-tiol-2,3,3-tricloroalcohol
carbonato.

450

EJEMPLOS DE APLICACION

Ejemplo I:

Semillas de malas hierbas de diversas familias botánicas fueron sembradas en tiestos, y se recubrieron con tierra. El mismo día se regaron con una formulación de polvos pulveri-

455

nables, suspendidos en agua, de la sustancia conforme al invento de acuerdo con el ejemplo 1; de manera similar se empleó como agente comparativo la conocida sustancia "Dicloroprop".

460 En otro ensayo se rociaron las dos sustancias mencionadas sobre plantas, que ya habían brotado y 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 | |
|-----|----------------------------|--|
| 465 | <u>Cifra de evaluación</u> | <u>malas hierbas</u> <u>plantas de cultivo</u> |
| | 1 | 100 0 |
| | 2 | 97,5 bis 100 0 bis 2,5 |
| | 3 | 95,0 bis 97,5 2,5 bis 5,0 |
| | 4 | 90,0 bis 95,0 5,0 bis 10,0 |
| 470 | 5 | 85,0 bis 90,0 10,0 bis 15,0 |
| | 6 | 75,0 bis 85,0 15,0 bis 25,0 |
| | 7 | 65,0 bis 75,0 25,0 bis 35,0 |
| | 8 | 32,5 bis 65,0 35,0 bis 67,5 |
| | 9 | 0 bis 32,5 67,5 bis 100 |

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

480 Los resultados reseñados en la tabla I adjunta demuestran

485 tran que la sustancia conforme al invento, en contraposición al compuesto conocido "Dicloroprop", no actúa o apenas actúa sobre maleza de hojas anchas, ni siquiera en la elevada dosis de 25, kg/ha de campo cultivado. Su acción especial está limitada por el contrario a clases de la familia de las gramíneas (hierbas, demostrado aquí a base de los ejemplos "Lolium", "Alopecurus" y "Rhynochloa"). Sobre estas clases citadas y otras hierbas no actúa en cambio la sustancia comparativa "Dicloroprop". Esto demuestra que las sustancias conforme al invento poseen un espectro de actividad totalmente distinto que los herbicidas conocidos de materias de crecimiento, químicamente muy afines, del tipo "Dicloroprop".

490

Ejemplo II:

495 Simientes de remolacha azucarera y colza, así como de las malas hierbas cola de zorra ("Alopecurus myosuroides") y avena loca ("Avena fatua") fueron sembradas en tiestos y fueron hechas brotar en el invernadero; una vez que las plantas habían desarrollado 3 - 4 hojas, fueron rociadas con suspensiones acuosas de sustancias conforme al invento. Como agente comparativo sirvió el preparado "Clorofenpropaetilo", conocido en la práctica.

500

505 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 aspiamente por las sustancias conforme al invento de acuerdo con

los ejemplos 1 y 3, en dosis de 0,31 - 0,62 kg de sustancia activa por hectárea de campo cultivado, mientras que las plantas de cultivo no habían sido dañadas en el mismo tiempo. El preparado "Clorofenpropmetilo", conocido en la práctica, afectó exclusivamente en dosis más altas (1,25 - 2,5 kg de sustancia activa por hectárea), a la avena loca, pero dejó sin dañar en absoluto la cola de zorra. La ventaja de las sustancias conforme al invento radica por consiguiente en que combaten a un mismo tiempo las dos malas hierbas cola de zorra y avena loca, interesantes económicamente, sin dañar las plantas de cultivo.

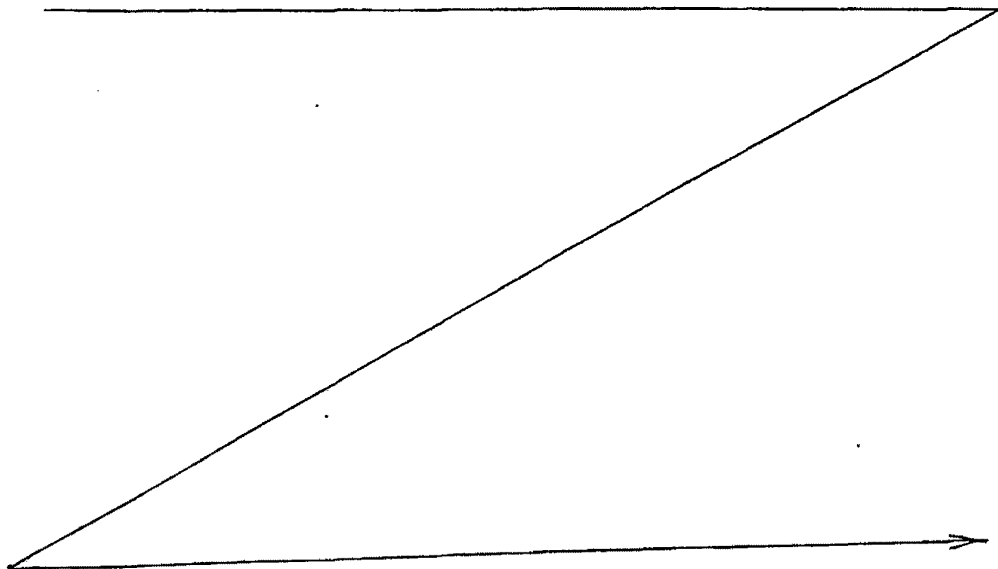


Tabla I

Acción sobre malas y malas hierbas; ensayo en tiesto, en invernadero; dosis: 2,5 kg sustancia activa/ha.

| Clases de plantas | Tratamiento antes de brotar Preparado según Ejemplo 1 | Tratamiento después de brotar Preparado según Ejemplo 1 |
|---|---|---|
| <u>Malas</u> (clases dicotiledóneas) | | |
| Galium | 9 | 9 |
| Matricaria | 8 | 9 |
| Ipomea | 9 | 9 |
| Sinapis | 9 | 8 |
| Amaranthus | 3 | 7 |
| <u>Malas hierbas</u> (clases monocotiledóneas) | | |
| Lolium | 1 | 1 |
| Alopecurus | 1 | 1 |
| Echinochloa | 1 | 1 |

535 Diclroprop = ácido 2-(2',4'-diclorofenoxi)-propiónico.

Tabla II

Ensayo en tiesto, en invernadero; tratamiento después del brote; dosis en kg de sustancia activa/ha.

| Clases de plantas | Ciclofenpropamtilo | | Preparado según Ejemplo 1 | | Preparado según Ejemplo 3 | |
|-------------------------------|--------------------|------|---------------------------|------|---------------------------|------|
| | 2,5 | 1,25 | 1,25 | 0,62 | 1,25 | 0,62 |
| <u>Malas hierbas</u> | | | | | | |
| <u>Alopecurus myosuroides</u> | 9 | 9 | 2 | 5 | 1 | 2 |
| <u>Avena fatua</u> | 1 | 4 | 2 | 4 | 1 | 4 |
| <u>Plantas de cultivo</u> | | | | | | |
| <u>Remolacha azucarera</u> | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| <u>Colza</u> | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

550

Ejemplo III:

555

Semillas de una serie de malas hierbas y de plantas de cultivo se siembran en tiestos y se hacen brotar en el invernadero. Después de que las plantas han desarrollado 3 - 4 hojas, fueron rociadas con suspensiones acuosas de sustancias conforme al invento. El resultado 4 semanas después del tratamiento ha sido reflejado en la tabla III.

560

565

Las cifras indicadas en la tabla III demuestran que las sustancias conforme al invento combaten de manera excelente toda una serie de malas hierbas importantes, al mismo tiempo que no dañan plantas de cultivo tales como el algodón, el haba de soya y el cacahuete. Es especialmente notable que entre las clases de malas hierbas citadas sea exterminada por los compuestos reivindicados la citada en primer lugar, a saber, el maiz. El maiz, en sí una planta de cultivo, desempeña en vastas regiones de E.E.U.U. un papel como mala hierba, cuando en la rotación de cosechas se cultivan habas de soya después del maiz. Para este campo de aplicación no existen hasta ahora posibilidades aprovechables de lucha, de modo que los compuestos aquí reivindicados aportan un progreso considerable en este campo específico de aplicación.

570

Además de las plantas de cultivo mencionadas en la tabla, fueron tratadas con las mismas dosis las siguientes otras clases, que no sufrieron daño alguno:

Remolacha azucarera, remolacha forrajera, espinaca, pa

575 pino, melón, sandía, trébol, alfalfa, haba, guisante, judía, lino, zanahoria, apio, colza, berza, tomate, tabaco y patata.

Se demuestra con ello que las sustancias conforme al invento pueden ser empleadas en cultivos dicotiledóneas sin riesgo para tales cultivos, incluso en dosis más altas.

580

Tabla III

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

Dosis en kg de sustancia activa/ha.

585

| Clase de plantas | Preparado según Ejemplo 1 0,62 | Preparado según Ejemplo 3 1,25 |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|

Malas hierbas

590

| | | |
|-------------------------|---|---|
| Zea mays | 2 | 1 |
| Setaria viridis | 1 | 1 |
| Setaria lutescens | 1 | 1 |
| Echinochloa crus-galli | 1 | 1 |
| Elousine indica | 1 | 1 |
| Digitaria sanguinalis | 3 | 1 |
| Leptochloa dubia | 1 | 2 |
| Panicum dichotomiflorum | 1 | 1 |
| Lolium multiflorum | 2 | 4 |

595

Plantas de cultivo

| | | |
|--------------|---|---|
| Algodón | 1 | 1 |
| Cacahuete | 1 | 1 |
| Haba de soya | 1 | 1 |

600

Una eficacia similar a la del compuesto del ejemplo 1 la poseen también los compuestos de los ejemplos 2, 4 - 11, 22, 24 y 26. Del modo que el compuesto 3, actúan los compuestos 15 - 19, 21, 23, 25 y 29.

Ejemplo IV:

605

Las malas hierbas perennes desempeñan en la práctica agrícola un papel considerable, siendo por lo general difíciles de combatir. El ensayo siguiente viene a demostrar que es posible un combate con sustancias de acuerdo con el invento.

610

Rizomas de agrostis (*Agropyron repens*) y hierba de Bermuda (*Cynodon dactylon*) fueron sembrados en tiestos. Los tiestos se mantuvieron durante 4 semanas en el invernadero, pudiendo durante este tiempo desarrollarse las raíces.

615

En algunos de los tiestos se cortaron entonces las partes de la planta de por encima de la tierra; el mismo día se rociaron sustancias conforme al invento, en forma de suspensiones acuosas, sobre la superficie del suelo y sobre las hojas. El resultado ha sido reflejado en la tabla IV, demostrándose que las mencionadas sustancias conforme al invento ejercen una acción buena hasta muy buena sobre el agrostis y la hierba de Bermuda.

620

Ejemplo V:

El almorejo (*Echinochloa crus galli*) es en los cultivos de arroz de muchos países cultivadores de arroz una de

625 las malas hierbas más importantes. En el ensayo siguiente se
comprobó que las sustancias conforme al invento son capaces
de combatir el almorejo en el arroz. Para ello se sembró arroz
en tiestos, y una vez alcanzada la fase de 3 - 4 hojas, se
630 transplantó a tiestos mayores; estos tiestos tenían un fondo
cerrado, por lo que era posible regarlos de tal modo que el
nivel del agua se encontrase 1 cm por encima de la superficie
de tierra. Al mismo tiempo que se transplantó el arroz, se sem-
bró almorejo. Cuando el almorejo comenzaba justamente a brotar,
se inundaron los tiestos. El mismo día se agregaron al agua
635 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, dis-
persando los granulados en el agua en el mismo momento. Cua-
tre semanas después del tratamiento se pudo comprobar que las
640 sustancias conforme al invento combatían excelentemente al al-
morejo, pero sin dañar al arroz (compárese la tabla V).

Ejemplo VI:

645 Semillas de diversas malas hierbas y plantas de cul-
tivo fueron sembradas en tiestos; el día de la siembra se ro-
ciaron sobre la superficie de la tierra suspensiones acuosas
de sustancias conforme al invento. Como agentes comparativos
sirvieron dos sustancias activas bien introducidas en la prác-
tica, a saber, "Nitralina" y "Triallato".

El resultado (compárese la tabla VI) demuestra que

650 las sustancias conforme al invento ejercen una acción excelente sobre las malas hierbas citadas. También los agentes comparativos resultaron eficaces, pero sin que ofrecieran ni mucho menos el amplio espectro que fue controlado por las sustancias conforme al invento. Así, por ejemplo, el "Triallato" combatió
655 tan solo a la avena loca y la cola de sorra (Avena fatua y respectivamente Alopecurus), sin que fueran combatidas las otras hierbas. Por el agente comparativo "Nitralina" no fueron combatidos la avena loca (Avena fatua) y el amor de hortelano (Setaria). Las sustancias conforme al invento no dañaron a las siguientes plantas de cultivo: Remolacha azucarera, espinaca, pepino, alfalfa, trébol, lino, algodón, zanahoria, girasol, colza, cacahuete, haba de soya, haba común, guisante, judía, todas ellas sembradas el mismo día. En la tierra tratada con los preparados conforme al invento se sembraron además plantas de
660 col, tomate y tabaco, sin que sufrieran daño. Tampoco en los tiestos tratados con Nitralina y Triallato presentaron daño las plantas de cultivo, o en todo caso un daño insignificante.

670 El resultado demuestra que las sustancias conforme al invento pueden ser empleadas por el procedimiento de preacumulación en numerosos cultivos, y que combaten a este respecto un amplio espectro de malas hierbas. Las sustancias comparativas que están introducidas en el comercio, también pueden ser empleadas, pero no abarcan desde luego el amplio espectro de malas hierbas abarcado por los compuestos reivindicados, que

675 por consiguiente son utilizables de manera más general.

Tabla IV

Ensayo en tiesto, en invernadero, con malas hierbas perennes.

Dosis: 2,5 kg de sustancia activa/ha.

| 680 Clases de plantas | Tratamiento de la tierra. Preparado según Ejemplo 1 | Tratamiento de las hojas. Preparado según | |
|-----------------------|---|--|-----------|
| | | Ejemplo 1 | Ejemplo 3 |
| Agropyron repens | 1 | 3 | 2 |
| Cynodon dactylon | 1 | 4 | 2 |

Tabla V

685 Ensayo en tiestos inundados en el invernadero

Dosis en kg. de sustancia activa/ha.

| 690 Clases de plantas | Preparado según ejemplo | |
|------------------------|-------------------------|-----------|
| | 1 0,62 | 3 0,31 |
| Echinochloa crus-galli | 2 | 1 |
| Arroz (transplantado) | 1 | 1 |

Tabla VI

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

695 Dosis en kg de sustancia activa/ha

| 700 Clases de plantas | Preparado según ejemplo | | Nitralina | Triallato |
|-----------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 1,25 | 3 1,25 | | |
| <u>Malas hierbas</u> | | | 1,25 | 1,25 |
| Avena | 3 | 4 | 6 | 2 |

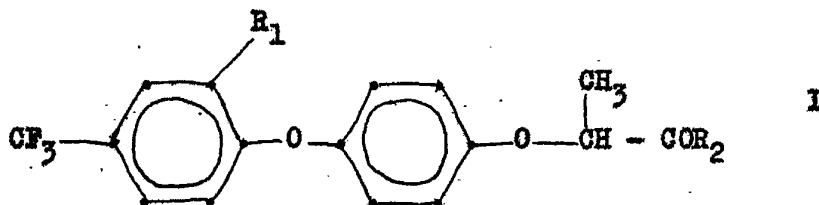
| Clases de plantas | Preparado según Ejemplo | | Nitralina 1,25 | Trikalato 1,25 |
|-------------------|-------------------------|-------------|-------------------|-------------------|
| | (1) 1,25 | (3) 1,25 | | |
| 705 Alopecurus | 1 | 1 | 4 | 1 |
| Poa | 1 | 2 | 1 | 6 |
| Echinochloa | 1 | 1 | 2 | 7 |
| Setaria | 1 | 1 | 6 | 8 |
| Lolium | 1 | 1 | 2 | 6 |

710

REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento para la obtención de agentes herbicidas de fórmula general I

715



en la que

R₁ significa hidrógeno o halógeno, y

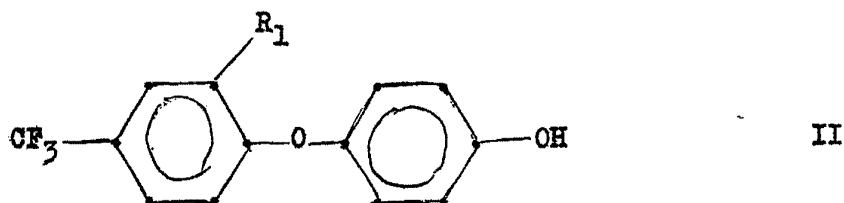
R₂ hidroxil, alcoxi (C₁-C₆), ciclohexil, feniloxil, feniltio, hidracino, amino, alcoholamino (C₁-C₄), fenilamino (pudiendo el radical fenilo estar también sustituido por halógeno o trifluormetilo), o bien el grupo -OCat, siendo Cat el catión de una base inorgánica u orgánica,

720

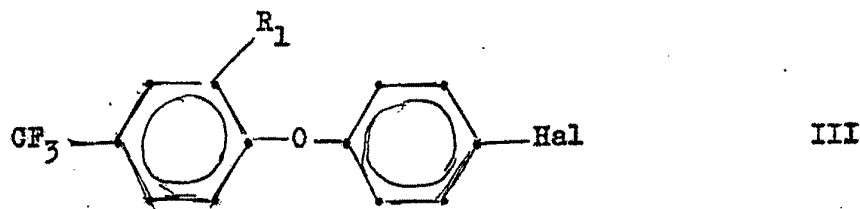
caracterizado porque se hacen reaccionar, o bien 4-fenoxifenoles

725

de fórmula II



730 o bien un éter 4-halógeno-difenílico de fórmula III



735 con derivados del ácido propiónico de fórmula IV



en la que X representa halógeno o un grupo éster del ácido sulfónico, o

740 con ácido láctico o sus derivados funcionales de fórmula V



745 y, si se desea, se transforman los compuestos obtenidos de la fórmula I, mediante esterificación, saponificación, formación de sales, transesterificación o amidación, en otros derivados funcionales de la fórmula I.

2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse los compuestos de fórmula I en calidad de sustancia activa, añadiéndose los aditivos y cargas usuales.

750

3).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracte-

terizado por aplicarse dichos compuestos de fórmula I en forma, bien de polvos humectables o pulverizables, bien de suspensiones, sobre la superficie de cultivo.

755

4).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES HERBICIDAS"

Esta memoria consta de 33 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 4 de Julio de 1975

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Bo', written over a horizontal line.