

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NÚMERO	(10) A1
(21)	453463	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	

Case 5-10192/10193/-

PATENTE DE INVENCION

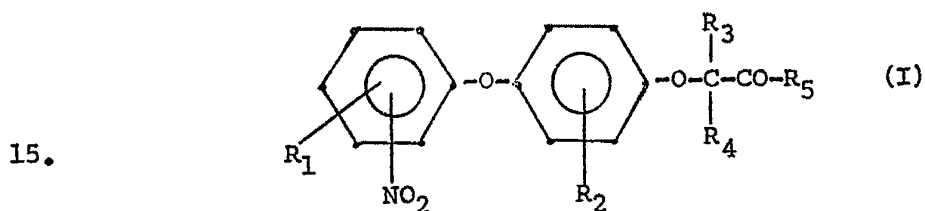
(30) PRIORIDADES:		
(31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
15033/75	20 Noviembre 1975	Suiza
15034/75	20 Noviembre 1975	Suiza
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C//A01N	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ACIDO 4-FENOXI- α -FENOXIALCANCARBOXILICO DE ACCION HERBICIDA"		
(71) SOLICITANTE (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. Otto Rohr Dr. Georg Pissiotas Dr. Beat Böhner		
(73) TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
(74) REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a nuevos derivados de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico substituídos en el núcleo que tienen actividad herbicida, al procedimiento para prepararlos, a los agentes herbicidas que contienen como materias activas estos nuevos compuestos y al procedimiento para combatir selectivamente las malas hierbas gramíneas en las plantaciones de cultivo con empleo de las nuevas materias activas o de los agentes que las contienen.

Las nuevas materias activas corresponden a la fórmula I



En esta fórmula significan:

20. R_1 halógeno, CF_3 , alquilo inferior, alcoxilo o alquiltio, el grupo ciano o un grupo $-COR_5$
- o $-SO_2N$ $\begin{matrix} A_1 \\ A_2 \end{matrix}$ en el que A_1 y A_2 designan hidrógeno, alquilo inferior o alcoxicarbonilo,
25. R_2 hidrógeno, halógeno o alquilo inferior,
- R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, cada uno hidrógeno o alquilo inferior y

5. R_5 un grupo -OH, -O-cati3n, O-alquilo, -S-alquilo, O-alquenoilo, O-alquinoilo u O-cicloalquilo, un radical (eventualmente sustituido) de benciloxilo, fenoxilo o feniltio y asimismo NH_2 , NH-alquilo, -N(dialquilo) o $-N \begin{cases} \text{alquilo} \\ \text{O-alquilo} \end{cases}$.

10. Por radicales R_1 y A_1, A_2 o respectivamente R_2 a R_4 de alquilo inferior, alcoxilo, alquiltio y alcoxicarbonilo se entienden aqu3 los radicales de cadena lineal o ramificados que tienen de 1 a 4 3tomos de C en la porci3n alqu3lica. En la definici3n de los grupos R_5 respectivos son posibles cifras de C m3s pr3ximas y cadenas alqu3licas m3s largas (hasta 10 3tomos de C; de preferencia tambi3n aqu3 1 a 6 3 1 a 4 3tomos de C. Los radicales respectivos de alquenoiloxilo y alquinoiloxilo contienen a lo sumo 4 3tomos de C. Los radicales de cicloalcoxilo contienen de 3 a 12 3tomos de C, preferentemente 5 3 6. Los radicales de alquenoiloxilo R_5 pueden contener todav3a un sustituyente, como cloro.

20. A t3tulo de sustituyentes de los radicales R_5 de fenoxilo, feniltio y benciloxilo entran en cuenta uno o varios del grupo constituido por hal3geno, alquilo y nitro.

25. En calidad de cationes del grupo -O-cati3n (para R_5) deben entenderse los cationes univalentes y plurivalentes de bases inorg3nicas u org3nicas, incluidas las bases am3nicas cuaternarias, y especialmente los cationes de hidr3xidos de metal alcalino o alcalinot3rreo.

De los átomos de halógeno para R_1 y R_2 se prefiere el cloro. R_2 es sin embargo preferentemente hidrógeno.

5. Por la declaración de patente alemana 2.223.894 se han dado a conocer para la lucha selectiva contra las malas hierbas en las plantas de cultivo monocotiledóneas y dicotiledóneas agentes herbicidas con acción especial sobre las gramíneas, los cuales contienen derivados de ácido 4-fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico de estructura semejante.

10. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que las nuevas materias activas de la fórmula I conformes a este invento son, gracias a la presencia de un grupo nitro, claramente superiores por la mejor acción herbicida y/o la mejor selectividad (por ejemplo, en la soja y el algodón)

15. a las citadas materias activas de la DOS 2.223.894 en su acción sobre las gramíneas.

20. Así pues, las materias activas de este invento son aptas para combatir selectivamente en preemergencia, y sobre todo en postemergencia, las malas hierbas (por ejemplo, mijo) de los géneros Digitaria, Setaria, Echinochloa, Rottboellia y también Alopecurus, Apera, Lolium, etc., pero en especial Avena fatua (avena loca), no sólo en los cultivos de plantas útiles dicotiledóneas (como el algodón, la soja, la remolacha azucarera, etc.), sino

25. particularmente en las plantaciones de monocotiledóneas, como los cereales (trigo, cebada, centeno, avena), el

5. arroz, etc. En este aspecto y especialmente para la resolución del problema de la avena loca en el trigo las nuevas materias activas y los agentes herbicidas que las contienen constituyen un enriquecimiento notable de la técnica.

Algunas de las materias activas de este invento poseen también favorables efectos reguladores del crecimiento (inhibición del desarrollo).

10. Se prefieren especialmente las materias activas de la fórmula I en las que el sustituyente R_1 es halógeno, en particular cloro, o CF_3 . Al mismo tiempo se ha evidenciado que un grupo nitro en posición orto y un segundo sustituyente en posición para, como cloro, bromo o CF_3 , imparten acción herbicida y selectividad sumamente buenas. Pero también los compuestos con grupo nitro en posición para actúan bien.

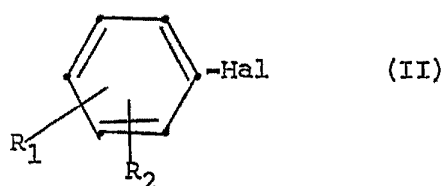
15. De las materias activas de la fórmula I se prefieren además aquellas en las que R_2 es hidrógeno o sea que están insustituídas en el segundo radical fenoxílico.

20. Un segundo punto esencial radica en los compuestos en los que uno de los radicales R_3 o R_4 no es hidrógeno, o sea que significa, por ejemplo, alquilo inferior (como por ejemplo metilo). La forma más sencilla de éster ($R_5 = OCH_3$) es ya extraordinariamente eficaz.

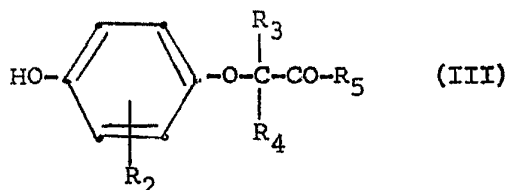
25. La síntesis de los nuevos compuestos de la fórmula I se efectúa por los métodos conocidos ya para la

síntesis de ácidos fenoxi-fenoxi-alcancarboxílicos y de sus derivados.

5. Según un primero de estos procedimientos, se hace reaccionar de acuerdo con el invento un halogen-nitrobenceno sustituido de la fórmula II

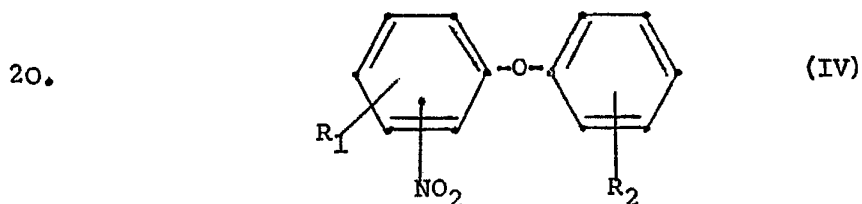


10. con un derivado de ácido p-hidroxi-fenoxi-alcánico de la fórmula III

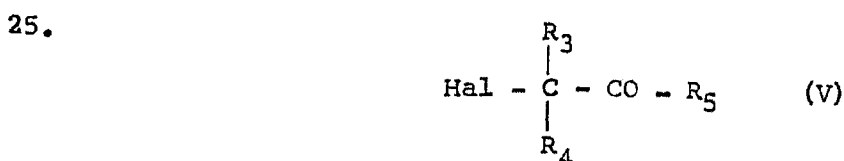


15. en presencia de una base.

Según un segundo procedimiento, se parte de acuerdo con el invento de un éter p-hidroxi-nitrodifenílico sustituido de la fórmula IV



y se hace reaccionar éste con un derivado de ácido α -halogencarboxílico de la fórmula V



en presencia de una base.

En el caso de que para estos procedimientos se emplee como materias de partida de las fórmulas III o respectivamente V un ácido carboxílico ($R_5 = OH$), se puede ulteriormente transformar este grupo, por ejemplo mediante esterificación, etc., en otro derivado de la fórmula I conforme a la definición. Viceversa, en el caso de emplearse un éster de las fórmulas III o respectivamente V se puede al final convertir el grupo de éster, por saponificación, en el grupo carboxílico libre.

En las fórmulas II a V de las materias de partida los radicales R_1 a R_5 tienen el significado que se indica en la fórmula I y Hal representa un átomo de halógeno, como cloro, bromo, etc.

Dichas reacciones pueden efectuarse en presencia o ausencia de disolventes o diluentes inertes para los componentes de la reacción. Se prefieren los disolventes orgánicos polares, como la metiletilcetona, la dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo, etc. Las temperaturas para la reacción se hallan entre 0 y 150° y el tiempo de reacción es, según la temperatura que para ella se elija y el disolvente, de una hora a varios días. Normalmente se actúa con presión normal. En calidad de bases (agente de condensación) para la reacción entran en cuenta las corrientes (como, por ejemplo, KOH, NaOCH₃, K₂CO₃, butilato potásico terciario, etc.), pero también las orgánicas.

Las materias de partida de las fórmulas II a V son en parte conocidas. Las materias de partida no descritas todavía de estas fórmulas pueden sintetizarse fácilmente por los procedimientos y las técnicas que son corrientes. Los fenoxifenoles de la fórmula IV, por ejemplo, pueden prepararse según los métodos descritos en Journ. Am. Chem. Soc. 61, 2702 (1939) o Chem. Abstracts 54, 922^h (1960).

Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento de este invento para materias activas de la fórmula I elegidas arbitrariamente. Otras materias activas preparadas de manera correspondiente están reseñadas en la tabla que se adjunta. Los catos de temperatura se refieren en todos los casos a grados centígrados.

15.

Ejemplo 1

Ester metílico del ácido 4-(2'-cloro-4'-nitrofenoxi)-
- α -fenoxi-propiónico

En un matraz de tres cuellos se depositan a 0° 6,5 g de hidróxido potásico en polvo y 20 g de éster metílico de ácido 4-hidroxí- α -fenoxipropiónico en 250 cc de sulfóxido de dimetilo seco. Agitando y a temperatura entre 0° y 5° se añaden en porciones 19,5 g de 3,4-dicloro-nitrobenceno y se deja proseguir la agitación durante 12 horas, a la temperatura del ambiente.

25.

Luego se vierte la mezcla reaccional en agua de hielo, se la extrae con acetato de etilo, se seca el

extracto sobre sulfato sódico y se separa por destilación el disolvente. Se obtiene un producto oleoso, que es sometido a una destilación en alto vacío. La substancia resultante (27 g), que es éster metílico de ácido 4-(2'-cloro-4'-nitrofenoxi)- α -fenoxipropiónico, hierve a 194° y 0,01 Torr. (Compuesto n° 1).

La materia de partida mencionada antes, éster metílico de ácido 4-hidroxi- α -fenoxipropiónico, es un compuesto no descrito todavía en la literatura y se sintetizó de la manera siguiente:

a) Se calienta en reflujo durante 24 horas, con agitación, una mezcla de 60 g de éter hidroquinonmonobencílico, 50 g de éster metílico de ácido 2-bromopropiónico, 42 g de carbonato potásico anhidro y 500 cc de metiletilcetona. Después del enfriamiento se filtra la mezcla reaccional y se la lava con metiletilcetona. Luego se evapora el filtrado en vacío. El aceite resultante se vuelve pronto cristalino. Después de la recristalización a partir de ciclohexano / éter de petróleo, se obtienen 82 g de éster metílico de ácido 4-(benciloxi)- α -fenoxipropiónico, de punto de fusión 67-68° C.

b) En una mezcla de 57,2 g de éster metílico de ácido 4-(benciloxi)- α -p-fenoxipropiónico, 6 g de carbón paladiado y 600 cc de metanol se introduce a la temperatura del ambiente y con presión normal la cantidad estequiométrica de hidrógeno. Terminada la reacción, se filtra y

se evapora en vacío el filtrado. El aceite viscoso resultante se somete a destilación en alto vacío. Se obtienen 26 g de éster metílico de ácido 4-hidroxi- α -p-fenoxipropiónico, de punto de ebullición 121° C / 0,03 mm.

5.

Ejemplo 2

a) Preparación de la materia de partida, éster metílico de ácido 4-hidroxi- α -fenoxipropiónico:

Se calienta en reflujo durante 24 horas, con agitación, una mezcla de 60 g de éter hidroquinonmonobencílico, 50 g de éster metílico de ácido 2-bromopropiónico, 42 g de carbonato potásico anhidro y 500 cc de metiletilcetona. Después del enfriamiento se filtra la mezcla reaccional y se la lava con metiletilcetona. Luego se evapora el filtrado en vacío. El aceite resultante se vuelve pronto cristalino. Después de la recristalización a partir de ciclohexano / éter de petróleo se obtienen 82 g de éster metílico de ácido 4-(benciloxi)- α -fenoxipropiónico, de punto de fusión 67-68° C.

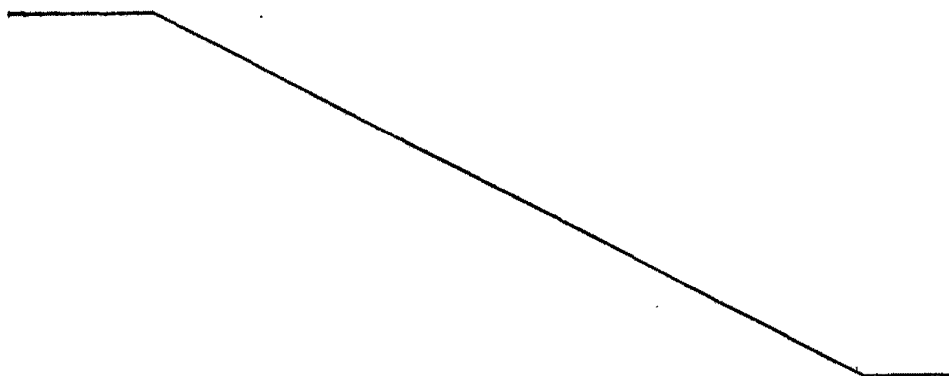
En una mezcla de 57,2 g de éster metílico de ácido 4-(benciloxi)- α -fenoxipropiónico, 6 g de carbón paladiado y 600 cc de metanol se introduce a la temperatura del ambiente y con presión normal la cantidad estequiométrica de hidrógeno. Terminada la reacción, se filtra y se evapora en vacío el filtrado. El aceite viscoso resultante se somete a destilación el alto vacío. Se obtienen 26 g de

éster metílico de ácido 4-hidroxi- α -fenoxipropiónico,
de punto de ebullición 121° C / 0,03 mm.

b) Preparación de un producto final:

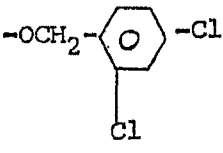
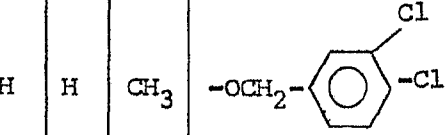
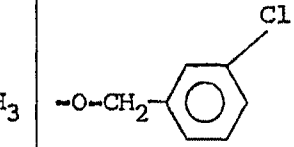
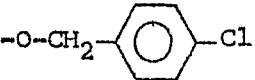
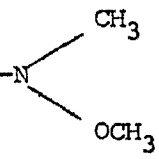
5. En un matraz de sulfonación de 750 cc se depositan 4,5 g de hidróxido sódico en polvo y 20 g de éster metílico de ácido 4-hidroxi- α -fenoxi-propiónico en 300 cc de sulfóxido de dimetilo. A la temperatura del ambiente, se instilan en un período de 10 minutos 25 g de 4-cloro-3-nitrobenzotrifluoruro y se deja proseguir la agitación por una noche a la misma temperatura. Después de verter la mezcla en agua de hielo y de extraer con cloruro de metileno, se obtiene, tras la destilación del disolvente, un aceite oscuro, que es destilado en alto vacío. Se obtienen así 22 g de éster metílico de 15. ácido 4-(2'-nitro-4'-trifluorometilfenoxi)- α -fenoxi-propiónico, de punto de ebullición (0,15) 176°-179°.

20. Los compuestos n° 1 y 2 preparados según los ejemplos que anteceden y asimismo otras materias activas de la fórmula I preparadas de acuerdo con el invento están reseñados en la tabla que sigue.



Nº	Posi- ción NO ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Constantes físicas	
							P.F. °C	P. eb. °C (Torr.)
1	4	2-Cl	H	H	CH ₃	-OCH ₃		194º (0,01)
2	2	4-CF ₃	H	H	CH ₃	-OCH ₃		176-179º (0,15)
3	4	2-CF ₃	H	H	CH ₃	-OCH ₃		195º (0,5)
4	4	3-CF ₃	H	H	CH ₃	-OCH ₃		194-205 (0,4)
5	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-OCH ₃	71º	205º (0,01)
6	2	6-Cl	H	H	CH ₃	-OCH ₃	106-108º	
7	2	4-COOCH ₃	H	H	CH ₃	-OCH ₃	91-92º	
8	2	4-Cl	H	H	H	-OCH ₃	93-94º	
9	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-OH	154-156º	
10	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-OC ₃ H ₇ (n)	43-45º	
11	2	4-Cl	H	H	C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	59-60º	
12	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-OC ₃ H ₇ (iso)	66-67º	
13	4	2-CN	H	H	CH ₃	-OCH ₃	112-113º	
14	4	2-COOCH ₃	H	H	CH ₃	-OCH ₃	61-62º	
15	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-OC ₄ H ₉ (n)	aceite	
16	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-OC ₄ H ₉ (iso)	aceite	
17	2	4-Cl	H	H	H	-OC ₄ H ₉ (terc.)	aceite	
18	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	aceite	
19	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-O-CH ₂ -C≡CH	aceite	
20	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-O-ciclohexilo	aceite	
21	4	2-Cl	H	H	CH ₃	-OC ₂ H ₅	aceite	
22	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-OC ₄ H ₉ (sec)	aceite	
23	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-O-fenilo	aceite	
24	4	3-CN	H	H	CH ₃	-OCH ₃	134-135º	
25	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-NH ₂	159º	

Nº	Posi- ción NO ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Constantes físicas	
							P.F. °C	p. eb. °C(Torr)
26	2	4-Br	H	H	CH ₃	-OCH ₃	67-68º	
27	2	4-CH ₃	H	H	CH ₃	-OCH ₃		191º (0,04)
28	4	3-CH ₃	H	H	CH ₃	-OCH ₃	aceite	
29	2	4-Cl	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$		220º (0,02)
30	2	4-Cl	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	49-50º	
31	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-OCH ₂ -CH=CHCl	aceite	
32	2	4-Br	H	H	CH ₃	-OH	155-156º	
33	4	3-COOCH ₃	H	H	CH ₃	-OCH ₃	81-82º	
34	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-NHCH ₃	122º	
35	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-SCH ₃	aceite	
36	2	4-CN	H	H	CH ₃	-OCH ₃	78-80º	
37	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-NHC ₂ H ₅	111º	
38	2	4-Cl	H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{OCH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	aceite	
39	2	4-OCH ₃	H	H	CH ₃	-OCH ₃	aceite	
40	4	3-OCH ₃	H	H	CH ₃	-OCH ₃	aceite	
41	2	4-Cl	H	H	CH ₃	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	aceite	
42	2	4-Cl	H	H	CH ₃	$-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	aceite	

Nº	Posi- ción NO ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Constantes físicas	
							P.F. °C	P.eb. °C (Torr)
43	2	4-Cl	H	H	CH ₃		aceite	
44	2	4-Cl	H	H	CH ₃		aceite	
45	2	4-Cl	H	H	CH ₃		aceite	
46	2	4-Cl	H	H	CH ₃		aceite	
47	2	4-Cl	H	H	CH ₃	-S-fenilo	aceite	
48	2	4-Cl	H	H	CH ₃		aceite	

Las nuevas materias activas de la fórmula I son compuestos estables que resultan solubles en los disolventes orgánicos corrientes, como los alcoholes, los éteres, las cetonas, la dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo, etc.

La preparación de agentes conformes al invento se realiza de manera ya de sí conocida por mixturación y molturación íntimas de materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas y/o agentes de distribución apropiados, eventualmente con adición de antiespumantes, humectantes, dispersantes y/o disolventes que resulten inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y emplearse en las formas de presentación siguientes:

- | | | |
|-----|--|--|
| 15. | Formas de presentación sólidas: | Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos |
| | Concentrados de materia activa dispersables en agua: | Polvos para aspersiones (povos humectables), pastas, emulsiones; concentrados emulgibles |
| 20. | Formas de presentación líquidas: | Soluciones. |

Las concentraciones de materia activa importan en los agentes conformes a este invento de 1 a 80 % en peso y eventualmente pueden hallarse durante el uso en escala menor, como la de 0,05 a 1 % aproximadamente.

- A los agentes conformes a este invento que se han descrito pueden agregarse otras materias o agentes de actividad biocida. Así, los nuevos agentes pueden contener, además de los compuestos de la fórmula general I
5. mencionados, por ejemplo insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos, nematocidas u otros herbicidas, para ensanchar el espectro de acción.

Granulado

- Para preparar un granulado al 5 % se emplean
10. las materias siguientes:

- 5 partes de una de las materias activas de la fórmula I,
0,25 partes de epiclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
15. 3,50 partes de polietilenglicol y
91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

- Se mezcla la substancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve en 6 partes de acetona; luego
20. se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocia sobre el caolín y a continuación se evapora en vacío.

Polvos para aspersiones

- Para la preparación de a) un polvo para
25. aspersiones al 70 % y b) un polvo para aspersiones al 10 % se emplean los ingredientes siguientes:

5. a) 70 partes de éster metílico de ácido 4-(2'-nitro-4'-cloro-fenoxi)- α -fenoxipropiónico,
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalinsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído,
10 partes de caolín y
12 partes de creta de Champagne;
10. b) 10 partes de éster metílico de ácido 4-(2'-nitro-4'-trifluorometil-fenoxi)- α -fenoxi-propiónico,
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
5 partes de condensado de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído y
15. 82 partes de caolín.

20. La cantidad indicada de materia activa se aplica a las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele. Se obtienen polvos para aspersiones de excelente humectabilidad y capacidad de cernimiento. De tales polvos para aspersiones pueden obtenerse por dilución con agua suspensiones de 0,1 a 8 % de materia activa, las cuales son aptas para combatir las malas hierbas en los cultivos
25. de vegetales.

Pasta

Para la preparación de una pasta al 45 % se emplean las materias siguientes:

5. 45 partes de éster metílico de ácido 4-(2'-cloro-4'-nitro-fenoxi)- α -fenoxi-propiónico o de otra de las materias activas de la fórmula I que se han citado,
10. 5 partes de silicato sódico de aluminio,
- 14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
- 1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de óxido de etileno,
- 2 partes de aceite para husillos,
- 10 partes de polietilenglicol y
15. 20 partes de agua.

Se mezcla y muele íntimamente la materia activa con las materias suplementarias en aparatos apropiados para ello y se obtiene una pasta de la que, por dilución con agua, pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración que se desee.

20.

Concentrado emulgible

Para la preparación de un concentrado al 25 %, emulgible, se mezclan entre sí:

25. 25 partes de éster metílico de ácido 4-(2'-nitro-4'-metoxicarbonil-fenoxi)- α -fenoxi-propiónico o de otra de las materias activas de la fórmula I que se han mencionado,

- 5 partes de una mezcla de nonilfenolpolioxi-
etileno o de dodecilbencensulfato cálcico,
35 partes de 3,3,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona
y
5. 35 partes de dimetilformamida.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada; por ejemplo, de 0,1 a 10 %. Tales emulsiones son aptas para combatir las malas hierbas en las plantaciones de cultivo.

10. Los nuevos ácidos 4-fenoxi- α -fenoxialcancarboxílicos portadores de un grupo nitro en un núcleo fenílico, y sus derivados de la fórmula I así como los agentes que los contienen, poseen excelente acción herbicida selectiva contra las malas hierbas en los más diversos cultivos de plantas útiles.

15. Dado que las nuevas materias activas prácticamente sólo aniquilan las malas hierbas gramíneas y atacan poco las plantas latifoliadas (dicotiledóneas), son aptas lógicamente para combatir las malas hierbas en todos los cultivos de plantas dicotiledóneas, como el algodón, la soja, la remolacha azucarera, las leguminosas, el apio, el trébol, la alfalfa, los melones, los pepinos, el tabaco, etc. Muestran en tal caso (por ejemplo en la soja, el algodón y la remolacha azucarera) selectividad mucho
20. mejor que la que se produce con las materias activas de
25. afinidad cercana reveladas en la DOS 2.223.894 y la patente

belga 831.469. Asimismo cabe tomar en consideración la lucha contra el maíz en los cultivos de soja.

5. Sin embargo, resulta particularmente sorprendente la circunstancia de que las nuevas materias activas de la fórmula I poseen también selectividad extraordinaria en la lucha contra las malas hierbas, especialmente las de especies miliares, en los cultivos monocotiledóneos, como los cereales (trigo, cebada, etc.) y el arroz.

10. Así es posible combatir muy bien selectivamente mijos de los géneros Setaria, Echinochloa, Digitaria, Rottboellia, etc., en los cultivos monocotiledóneos de trigo, cebada, etc., lo mismo que en la soja.

15. Los nuevos compuestos actúan con igual excelencia contra otras malas hierbas gramíneas, como Alopecurus, Lolium, Apera, Agrostis, etc.

Un campo de aplicación especialmente preferido es la lucha selectiva de la mala hierba problema Avena fatua (avena loca) y de sus especies afines en el trigo, la cebada y la remolacha azucarera.

20. Aunque las nuevas materias activas de la fórmula I son eficaces tanto empleadas en preemergencia como en postemergencia, la aplicación en postemergencia como herbicidas de contacto parece merecer la preferencia, no obstante el interés que presenta la aplicación en
25. preemergencia.

Las nuevas materias activas se prefieren formuladas como polvos para aspersiones, al 25 % por ejemplo, o como concentrados emulgibles, al 20 % por ejemplo, y diluídas con agua para aplicar a los cultivos de plantas en postemergencia.

5.

Acción herbicida en la aplicación de las materias activas después de la brotación de las plantas (postemergencia)

10. Se crían en macetas en el invernáculo, a partir de las semillas, diversas plantas de cultivo y malas hierbas gramíneas hasta que llegan al estadio de 4 a 6 hojas. Se riegan entonces las plantas con emulsiones acuosas de materia activa (obtenidas a partir de un concentrado al 20 %, emulgible) en diversas dosificaciones, correspondientes a 8, 4, 2, 1 y 0,5 kg/ha. Se mantienen las plantas, una vez tratadas, en condiciones óptimas de luz, riego, temperatura (22 a 25° C) y humedad del aire (50 a 70 % de humedad relativa) y 15 días después del tratamiento se procede a evaluar los ensayos según el índice siguiente de 9 notas:
- 15.
- 20.

9 = plantas indemnes (como las plantas testigos, no tratadas)

1 = plantas totalmente extintas

8 a 2 = grados intermedios de afectación.

25. Plantas de cultivo:

Triticum (trigo)

Oryza (arroz)

Glycine (soja)

Gossypium (algodón)

Beta (remolacha azucarera)

Malas hierbas y plantas indeseadas:

5.

Avena fatua

Lolium perenne

Alopecurus myos.

Sorghum hybridum

Rottboellia exaltata

10.

Digitaria sang.

Setaria italica

Echinochloa crus galli

15.

El experimento demostró que las materias activas de la fórmula I conformes al invento que se ensayaron, dotadas de grupo nitro, al par de acción contra las malas hierbas buena hasta mejor, presentan selectividad perceptiblemente mejor para el trigo, la soja, el algodón, la remolacha azucarera y el arroz, por cuanto perjudican mucho menos estas plantas de cultivo que los compuestos insubstituidos o clorados de la DCS 2.223.894, constitucionalmente cercanos a ellas.

20.

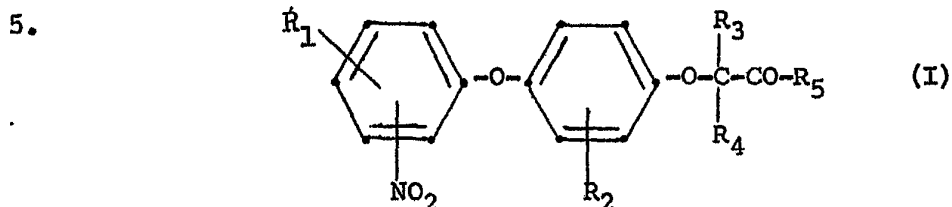
-.-.-

N O T A

25.

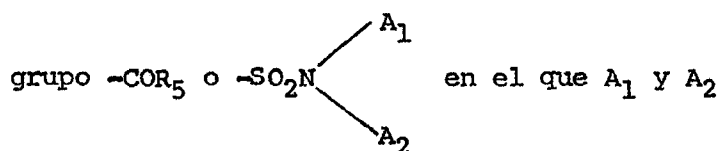
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas numeros 15033/75 y 15034/75 de fecha 20 de Noviembre de 1975.

1. Procedimiento para la preparacion de nuevos derivados de ácido 4-fenoxi- α -fenoxialcancarboxílico de acción herbicida, que presentan la fórmula general I



10. en la que

R_1 significa halógeno, CF_3 , alquilo inferior, alcoxilo o alquiltio, el grupo ciano o un



15.

denotan hidrógeno, alquilo inferior o alcoxi-carbonilo,

R_2 significa hidrógeno, halógeno o alquilo inferior,

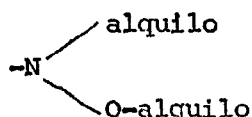
20.

R_3 y R_4 significan, independientemente uno de otro, cada uno hidrógeno o alquilo inferior y

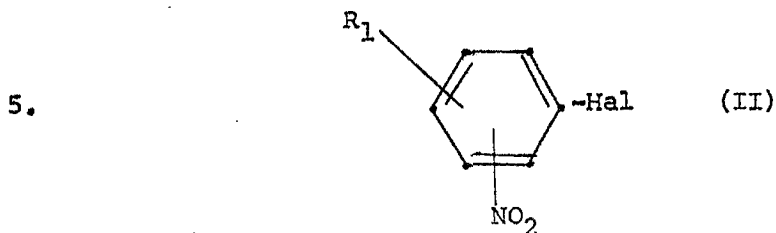
R_5 significa un grupo $-OH$, $-O$ -catión, $-O$ -alquilo, $-S$ -alquilo, O -alquenilo, $-O$ -alquinilo u O -cicloalquilo, un radical (eventualmente

25.

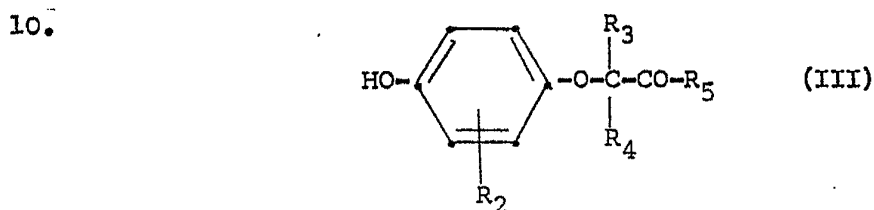
substituido) de benciloxilo, fenoxilo o feniltio y asimismo NH_2 , NH -alquilo, $-N$ (dialquilo) o



caracterizado por hacerse reaccionar, de manera ya de sí conocida, un halo-nitro-benceno sustituido de la fórmula II

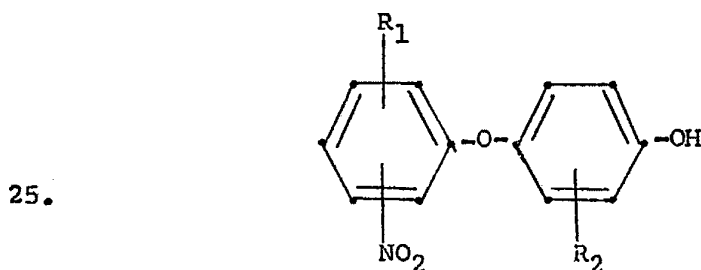


con un derivado de ácido 4-hidroxi-alfa-fenoxicarboxílico de la fórmula III

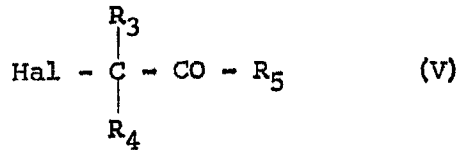


15. en presencia de una base; en cuyas fórmulas, Hal denota un átomo de halógeno y R₁ hasta R₅ tienen la misma definición que para la fórmula I.

20. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado, en una alternativa de su realización por hacerse reaccionar, de manera ya de sí conocida, un éter 4-hidroxi-nitro-difenílico sustituido de la fórmula IV



con un derivado de ácido α -halogenalcánico de la fórmula V



5. en presencia de una base, en cuyas fórmulas, Hal denota un átomo de halógeno y R₁ hasta R₅ tienen la misma definición que se ha dado en la fórmula I.

10. 3. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácido 4-fenoxi- α -fenoxialcancarboxílico de acción herbicida.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 19 de Noviembre de 1976

p.a.

JAIME ISERN

p. p.


Firmado: FELIPE PRIETO