

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

14 FEB. 1978

**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

ES

11

NÚMERO  
454.915

A1

21

22

FECHA DE PRESENTACION

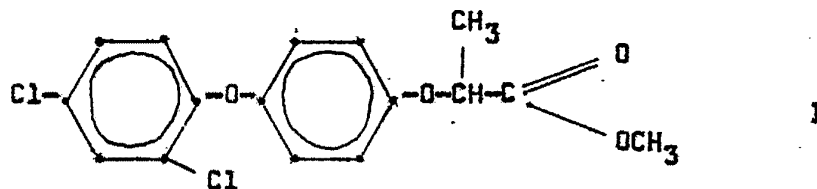
10 de Enero 1977

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO P 26 01 548.5      32 FECHA 16 de Enero 1976      33 PAIS República Federal Alemana		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C y A01N	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES HERBICIDAS"		
71 SOLICITANTE (S) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES) 1) Dr. Heinz Boesenberg      3) Dr. Helmut Köcher 2) Dr. Gerhard Hürlein      4) Dr. Peter Langellüddeke Han cedido sus derechos a la solicitante (Ley alemana de 25-7-1957)		
73 TITULAR (ES) La misma solicitante		
74 REPRESENTANTE PABLO AGUDO OBREGON		

## "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES HERBICIDAS".

Memoria descriptiva

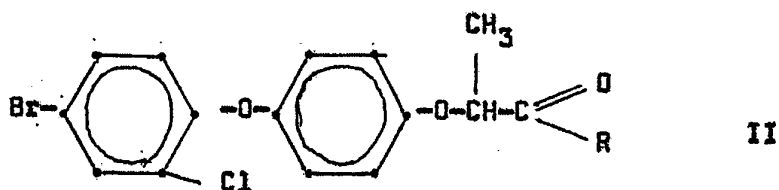
Por el DOS 2.223.894 se sabe ya que los ácidos p-noxifenoxialcancarboxílicos y sus derivados producen un buen efecto como herbicidas selectivos sobre malezas herbáceas. Especialmente el compuesto



10 éster metílico del ácido 2-[4-(2',4'-diclorfenoxi)-fenoxi]propiónico es ventajosamente adecuado para combatir la avena loca, el almorejo, la cizaña vivaz etc.

15 Se ha hallado ahora que el ácido 2-[4-(2'Clor-4'-bromofenoxi)-fenoxi]propiónico y sus derivados poseen un efecto herbicida para nuestra sorpresa, claramente superior, en comparación con el compuesto anteriormente mencionado y se pueden emplear con mayor seguridad.

Por consiguiente objeto de la invención son compuestos de la fórmula II

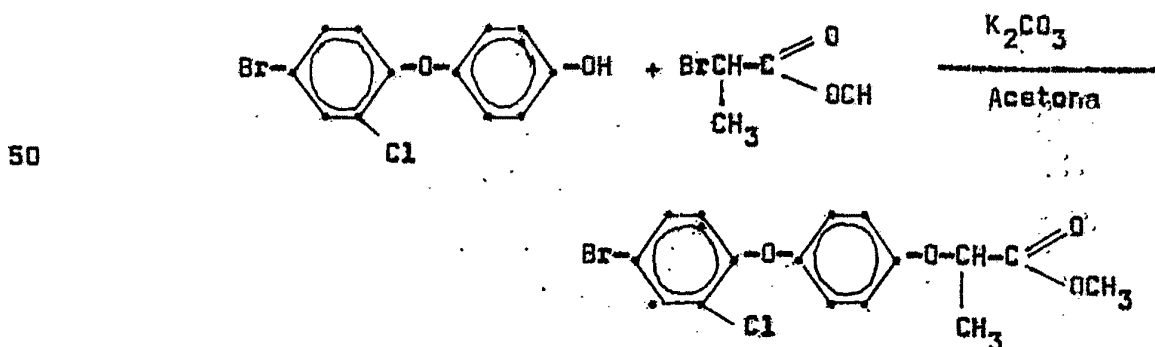


en los que R significa hidroxilo, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) Alcoxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquil  
tío, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) alquenciloxi, Ciclohexiloxi, Ciclopentiloxi, un  
radical, fenoxi o feniltío sustituido una o dos veces even-  
tualmente con halógeno, benciloxi, benciltío o -O-Kat. sien-  
do Kat. el catión de una base inorgánica u orgánica.

Entre los compuestos de la fórmula II son preferi-  
dos los ésteres con alcoholes alifáticos bajos (R=(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)  
alcoxi) y las sales del ácido libre (R = O-Kat). Como catión  
entran en consideración los de bases inorgánicas como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>,  
1/2 Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, o de bases orgánicas, como H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>  
-CH<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(n), HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH)<sub>3</sub>,  
NH<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> o el catión de piridino.

Los compuestos de la fórmula II se obtiene de for-  
ma conocida, para compuestos análogos. Se obtienen el éster,  
por ejemplo, haciendo reaccionar 4-(2'-Clor-4'-brom)-fenoxi  
fenol con un éster de ácido α-halogenpropiónico en presen-  
cia de un agente fijador de ácido como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N. Variando este procedimiento se puede proceder tam-  
bien de manera que primeramente se hace reaccionar el fenoxi-  
fenol con una base para obtener el correspondiente fenolato  
y se hace reaccionar a continuación éste con el éster del  
ácido α-halogenpropiónico. Ambas transformaciones se reali-  
zan preferentemente en disolventes orgánicos inertes como  
acetona, cloroformo, bencol, tolueno y similares a tempera-  
turas comprendidas entre la temperatura ambiente y la tempe

ratura de ebullición del solvente. La reacción se ilustra por medio del siguiente diagrama:



55 Los ésteres obtenidos pueden saponificarse de forma conocida para obtener los ácidos libres, que por su parte se pueden transformar en otros ésteres o tioésteres mediante la transformación en halogenuros de ácido por medio de agentes halogenantes como  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  o  $\text{SOCl}_2$  y la reacción de los mismos con los correspondientes alcoholes o mercaptanos en presencia

60 de un agente fijador de ácido. Los ácidos se pueden transformar en sales ( $\text{R-O-Kat}$ ) con bases inorgánicas u orgánicas. Estas reacciones son conocidas generalmente y pueden ser realizadas por cualquier químico medio; además se describen en los ejemplos.

65 El compuesto inicial 4-(2'-Clor-4'-brom)-fenoxifenol se obtienen por ejemplo mediante bromación de O-Cl-fenol en cuarta posición, reacción del 2-Cl-4-Br-fenol obtenido con p-nitrociorbenzol y transformación del 4-(2-Cl-4'-Br-fenoxi)-nitrobenzol mediante reducción, diazotación y cocción hasta

70 obtener el deseado 4-(2'-Cl-4'-Br-fenoxi)-fenol.

Objeto de la invención son además agentes herbicidas que como sustancia activa contienen un compuesto de la fórmula general II además de los medios auxiliares de formulación y sustancias inertes. Estos compuestos son activos tanto en el procedimiento de antes del brote como también en el de después del brote y destruyen en ellos las malas hierbas de la familia botánica de las gramíneas. Son especialmente activos contra la avena loca (*Avena fatua*, *Avena Ludoviciana*), el alopecuro (*Alopercurus myosuroides*), especies de amor de hortelano (*Setaria faberii*, *Setaria lutescens*, *Setaria viridis*), el almorajo (*Echinochloa crus-galli*), el mijo rojo (*Digitaria sanguinalis*) y la cizaña vivaz (*Lolium multiflorum*). Las plantas de cultivo dicotiledóneas, como por ejemplo las leguminosas (habas, guisantes, etc), el algodón, la remolacha azucarera, verduras y muchas otras y sorprendentemente también algunas plantas gramíneas como el trigo y la cebada no reciben en cambio daño alguno.

Los agentes según la invención contienen las sustancias activas de la fórmula I en general en un 2 a 95 % de peso. Se pueden aplicar como polvo humectable, concentrados emulsionables, soluciones rociables, polvos proyectables o granulados en las preparaciones habituales.

Los polvos humectables son preparados dispersables homogéneamente en agua que, a la vez que la sustancia activa y, además de una sustancia inerte o diluyente contienen tam

100 bien humectantes, por ejemplo alquifenoles polioxetilados, oleil o estearilaminas polioxetiladas, y agentes dispersantes, por ejemplo sodio ligninsulfónico, sodio 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfónico o sodio dibutilnaftalinsulfónico o también sodio oleilmetiltaurínico.

105 Concentrados emulsionables se obtienen disolviendo la sustancia activa en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xilol o también aromáticos de punto de ebullición más elevado. Para obtener buenas suspensiones o emulsiones en el agua se agregan además humectantes de la serie mencionada anteriormente.

110 Polvos proyectables se obtienen moliendo la sustancia activa con materiales sólidos finamente distribuidos, por ejemplo talco, arcillas naturales, como la caolina, la bentonita, la pirofilita o tierra de infusorios.

115 Soluciones pulverizables, tal como se tratan muchas veces en envases pulverizadores, contienen la sustancia activa disuelta en un disolvente orgánico, además se encuentra por ejemplo como agente expansivo una mezcla de fluorocloro-hidrocarburos.

120 Los granulados pueden obtenerse o bien sea pulverizando la sustancia activa sobre un material inerte absorbente granulado, o bien aplicando concentraciones de sustancias activa mediante agentes adhesivos, por ejemplo polialcohol vinílico, sodio poliacrílico o también aceites minerales,

sobre la superficie de substratos, tales como arena, caolini-  
tas o material inerte granulado. También pueden obtenerse  
sustancias activas apropiadas de la manera usual para la pro-  
ducción de fertilizantes y mezcladas con fertilizantes, granu-  
lados si así se desea.

125

En el caso de los agentes herbicidas, las concentra-  
ciones de las sustancias activas en las formulaciones co-  
rrientes en el comercio pueden ser distintas. En polvos humec-  
tables varía la concentración de sustancia activa entre, por  
ejemplo, aproximadamente 10% y 95%, consistiendo el resto en  
las adicionales de formulaciones indicadas anteriormente. En  
concentrados emulsionables la concentración de sustancia acti-  
va es de aproximadamente 10 % a 80 %. Las formulaciones de  
polvos proyectables contienen casi siempre 5-20 % de sustan-  
cia 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 lí-  
quido o sólido, y de qué medios auxiliares de granulación,  
cargas, etc, son empleados. Para su utilización, los concen-  
trados usuales en el comercio se diluyen eventualmente de la  
manera usual, por ejemplo, mediante agua si se trata de pol-  
vos humectables y concentrados emulsionables. Los preparados  
polverulentos y granulados así como las soluciones pulverizables  
no se diluyen mas con otras sustancias inertes antes de su  
aplicación. Con las condiciones del ambiente, tales como tempera

130

135

140

145

tura, humedad etc varía también la cantidad necesaria de aplicación.

EJEMPLOS DE FORMULACIONES

Ejemplo A:

150 Se obtendrá un polvo humectable fácilmente dispersable en agua, si se mezclan 25 partes de peso de ácido 4-(2-clor-4-bromfenoxi)- $\alpha$ -fenoxipropiónico como sustancia activa, 64 partes de peso de cuarzo que contienen caolina como sustancia inerte,

155 10 partes de peso de potasio ligninsulfónico y 1 parte de peso de sodio oleilmetiltaurínico como agente humectante y dispersante y se muele en un molino de espigas.

Ejemplo B:

160 Se obtiene un polvo proyectable que sea perfectamente idóneo para su aplicación como herbicida, si se mezclan 10 partes de peso de ácido 4-(2-Clor-4-bromfenoxi)- $\alpha$ -fenoxipropiónico como sustancia activa y 90 partes de peso de talco como sustancia inerte y se tritura en un molino de percusión.

165

Ejemplo C:

Un concentrado emulsionable comprende

15 partes de peso de ácido 4-(2-Clor-4-bromfenoxi)- $\alpha$ -fenoxipropiónico

170 75 partes de peso de ciclohexanona como disolvente y

10 partes de peso de nonilfenol oxetilado (10 AeO) como emulsi-  
sionante

EJEMPLOS DE OBTENCION

Ejemplo 1:

175 a) Ester metílico de ácido 4-(2'-clor-4'-bromfenoxi)- $\alpha$ -feno-  
xi-propiónico

En el matraz de cuatro cuellos de 1 litro de capacidad, pro-  
visto de refrigerador de reflujo, embudo de goteo y termóme-  
tro, se introdujo una solución de 160 g (0,534 mol) de 2-clor-  
180 4-brom-4'-hidroxidifeniléter en 500 ml de acetona seca y ade-  
más mientras se agita 74 g (0,535 mol) de  $K_2CO_3$ , sin agua, en  
pequeñas porciones. A esta mezcla se añade a gotas, mientras  
se sigue agitando 89,5 g (0,535 mol) de éster metílico de  
ácido  $\alpha$ -brom-propiónico, una vez finalizado el goteo se eleva  
185 la temperatura hasta la ebullición ligera de la acetona  
(60-63°C) y a continuación se sigue agitando durante 12 horas  
a esta temperatura.

Después del enfriamiento se aspira de las sales  
precipitadas y se lavan éstas con acetona. De los filtrados  
190 unidos se separa por destilación en el evaporador de rotación  
el disolvente, el aceite remanente se recibe en 500 ml de  
éter de petróleo (intervalo de ebullición 60-90°C) y la so-  
lución se extrae agitando tres veces con 150 ml de In-NaOH  
cada vez, para eliminar el fenol inicial eventualmente no  
195 transformado. A continuación se efectuó el lavado con peque-

ñas porciones de agua/neutra varias veces. Después de secarse sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se eliminó por destilación el éter de petróleo y el éster bruto se fraccionó con aproximadamente 0,4 Torr, punto de ebullición 0,4 = 195° - 198°C.

200 El rendimiento ascendió a 168 g (81,4 % de la teoría) de un aceite claro, de color amarillo verde ( $n_D^{25} = 1.5830$ ), que se solidificó pronto en cristales incoloros (Punto de fusión 48°-49°C).

205 De forma análoga, partiendo de los correspondientes ésteres alquílicos del ácido propiónico, se obtuvieron los siguientes ésteres del ácido 4-(2'-clor-4'-brom-fenoxi)- $\alpha$ -fenoxi-propiónico:

1b) éster etílico:  $P_{0,02} = 185^\circ - 188^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.5696$

1c) éster isopropílico:  $P_{0,02} = 185^\circ - 190^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.5583$

210 1d) éster n-butílico:  $P_{0,02} = 186^\circ - 187^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.5590$

1e) éster isobutílico:  $P_{0,1} = 210^\circ - 212^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.5561$

215 1f) éster butílico sec:

1g) éster n-amílico:

1h) éster n-hexílico:

1i) éster n-propílico:

Ejemplo 2:

220 Acido 4-(2'-clor-4'-bromfenoxi)- $\alpha$ -fenoxi-propiónico

20 g ( 0,052 mol) del éster metílico del ejemplo (1) se intro

dujeron por goteo mientras se agitaba en una solución de 2,2 g de NaOH (0,055 mol) en 100 ml de agua. La mezcla se calentó ligeramente y al cabo de pocos minutos se formó una solución clara. Ahora se elevó la temperatura a 80°C y a esta temperatura se siguió agitando durante otros 30 minutos. Después de su enfriamiento a la temperatura ambiente se aciduló con 2n-HCl (pH 1-2) y el ácido bruto cristalino-oleoso precipitado se recibió en 150 ml de metilencloruro. Después de la separación de la fase acuosa en el embudo separador, la solución de CH<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> se lavó dos veces con 50 ml de agua cada vez, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después de eliminar el disolvente por destilación, el residuo cristalino se recristalizó dos veces a partir de ciclohexano. El rendimiento alcanzó 16 g (82,6 % de la teoría) de cristales incoloros del punto de fusión 117-118°C. Mediante reacción con bases se obtienen las sales siguientes:

- 225
- 235
- 240
- |                                                                                                               |                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2b) Sal de Na <sup>+</sup>                                                                                    | Pf. 135°C (Desint.) |
| 2c) Sal de <sup>+</sup> NH <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                        | Pf. 148-49°C.       |
| 2d) Sal de <sup>+</sup> NH <sub>3</sub> $\begin{matrix} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{matrix}$ | Pf. 118-20°C.       |
| 2e) Sal de <sup>+</sup> NH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                                   | Pf. 119°C.          |

Ejemplos biológicos

Semillas de malas hierbas se sembraron en tiestos, que se habían llenado de tierra arcillosa, a continuación los tiestos se colocaron en el invernadero y se hicieron germinar

245 y brotar las plantas. Después de haber desarrollado las plantas de 3 a 4 hojas, se rociaron con formulaciones en forma de polvos pulverizables suspendidos en agua, de sustancias según la invención. Los resultados y asimismo los resultados de todos los ejemplos siguientes se comprobaron 4 semanas después según el siguiente esquema de apreciación:

250

% de acción dañina en

<u>Cifra de evaluación</u>	<u>Malas hierbas</u>	<u>Plantas de cultivo</u>
1	100	0
2	97,5 a <100	>0 a 2,5
255 3	95,0 a <97,5	>2,5 a 5,0
4	90,0 a <95,0	>5,0 a 10,0
5	85,0 a <90,0	>10,0 a 15,0
6	75,0 a <85,0	>15,0 a 25,0
7	65,0 a <75,0	>25,0 a 35,0
260 8	32,5 a <65,0	>35,0 a 67,5
9	0 a <32,5	>67,5 a 100

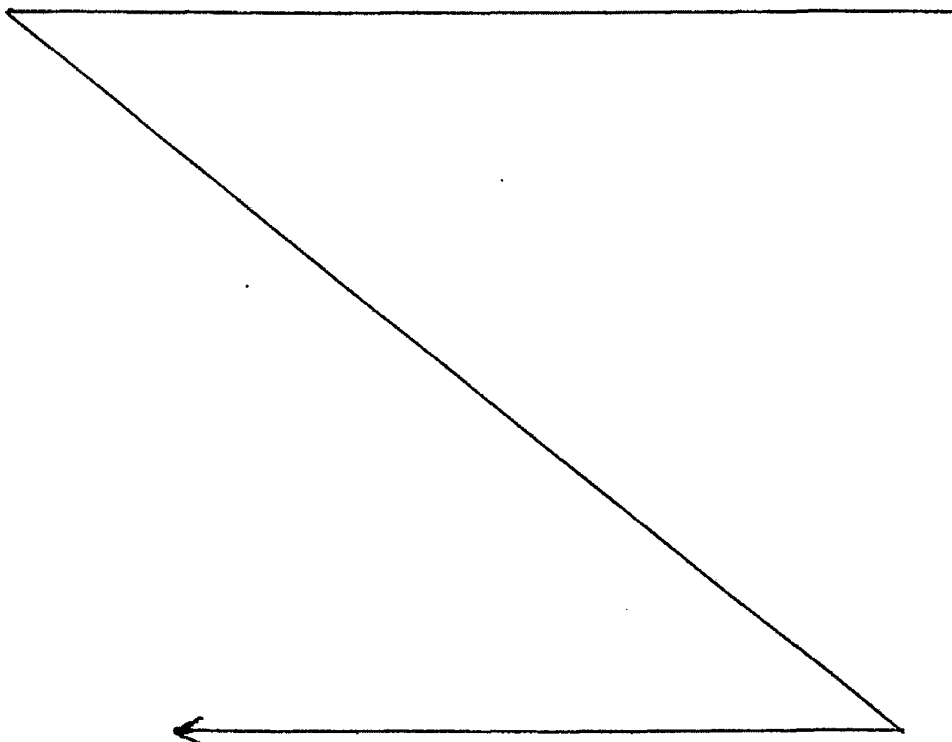
265

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

Los resultados del ensayo están reproducidos en la tabla I; ellos muestran que las nuevas sustancias ensayadas tuvieron siempre un efecto mejor sobre las malas hierbas

270 citadas que la sustancia comparativa I. Sorprende de mane-  
ra especial que estos compuestos actuaron de manera conside-  
rablemente mejor sobre la cola de zorra:

Ya 0,15 g 0,62 kg/ha de los compuestos según la  
invención bastaron para controlar satisfactoriamente el alo-  
pecuro, para en cambio, de la sustancia comparativa se nece-  
275 sitaron 2,5 kg/ha. En un ensayo similar se trataron plantas  
de cultivo de forma análoga con los mismos preparados ; 2,5  
kg/ha de todas las sustancias activas fueron toleradas bien  
por la remolacha azucarera, espinaca, girasol, lechugas, col-  
280 za, berza, cacahuste, soja, alfalfa, guisantes, judias, lino,  
algodón, tomate, tabaco, apio, zanahoria y judia anana.



**Tabla I**

285 Efecto sobre hierbas malas en el procedimiento después del brote (apreciaciones) ensayo en tiesto, invernadero

	Sustancia activa del ejemplo	kg/ha	Alopecuro	Digitaria	Echinochloa	Setaria	Lolium
290	1a	2,5	1	1	1	1	2
		0,62	1	1	2	1	3
		0,15	3	6	2	2	5
295	1d	2,5	1	1	1	1	2
		0,62	2	1	1	1	4
		0,15	3	6	2	2	6
300	1b	2,5	1	1	1	1	1
		0,62	1	1	1	1	2
		0,15	6	7	1	1	6
305	1c	2,5	1	1	1	1	3
		0,62	3	4	1	1	4
		0,15	6	7	1	3	5
305	Cf. susti.	2,5	4	1	2	1	3
		0,62	7	3	3	2	5
		0,15	8	8	4	4	7

**Ejemplo II:**

305 Los resultados de un ensayo después del brote con avena loca y trigo, que estaba expuesto a condiciones naturales de intemperie en un lugar libre y abierto, permiten conocer (Cf. Tabla II) que la sustancia según la invención del

ejemplo (1a) actuó claramente mejor sobre la avena loca  
310 que la sustancia comparativa I. La formulación empleada de  
las dos sustancias activas fue un concentrado de emulsión  
del 36 %. Las cantidades utilizadas, averiguadas por el pro-  
cedimiento Probit (Cf. Bliss, Annals of Applied Biology, 22,  
315 1935) para el 90% de efecto muestran de manera especialmen-  
te clara las diferencias existentes entre la sustancia acti-  
va requerida y la sustancia comparativa; en caso de utili-  
zación en la fase 2 la sustancia del ejemplo (1a) sólo ne-  
cesitó aproximadamente la mitad de dosis de la sustancia  
comparativa. El trigo no fue dañado por ninguna de las dos  
320 sustancias.

Tabla II

Efecto sobre la avena loca en la cebada (Apreciaciones). Tra-  
tamiento después del brote en dos fases de desarrollo dife-  
rentes, ensayo en tiestos sobre lugar no cubierto con teja-  
do,  
325

Sustancia activa del ejemplo	Kg/ha	Fava		Trigo de verano	
		fase 1	fase 2	fase 1	fase 2
330 1a	0,9	3	3	2	2
	0,45	4	4	1	1
	0,225	5	6	1	1
	0,112	6	7	1	1

Tabla II (Continuación)

	Sustancia activa del ejemplo	kg/ha	Avena fase 1	fatua fase 2	Trigo de verano fase 1	Trigo de verano fase 2
335		0,9	3	5	1	1
	Sustancia comparati	0,45	5	5	1	1
	va I	0,225	8	7	1	1
340		0,112	9	8	1	1

Dosis averiguada gráficamente para un efecto del 90 % (en kg/ha):

Sustancia activa del ejemplo la	0,34	0,45
	fase 1	fase 2
Sustancia comparativa I	0,55	0,82

345

Fase 1: fase de 3 a 4 hojas con tallo incipiente

Fase 2: formación del tallo principal a terminada.

Ejemplo III

350

Un ensayo realizado bajo condiciones similares para combatir la avena loca en remolachas azucareras permitió conocer que sobre todo en el caso de tratamiento posterior el compuesto según la invención fue plenamente eficaz, mientras la sustancia comparativa dañó ciertamente a la avena loca, pero no llegó a matarla.

Tabla III

355

Efecto sobre la avena loca y la remolacha azucarera

Tratamiento después del lote en dos fases diferentes de desarrollo, recipiente 20 x 24 x 22 cm en un lugar no cubierto con tejado.

360	Sustancia activa del ejemplo	kg/ha	Avena fatua		Remolacha azucarera Apreciación
			Apreciación	Daño en % (Valor de peso)	
365	1a sustancia comparativa I	0,9	Fase de 3 hojas		2 hojas
			1	100	
370	1a sustancia comparativa I	0,9	Tallo incipiente		4 hojas
			3 a 4	96	
			5	79	2

Ejemplo IV:

Bajo similares condiciones se llevó a cabo en verano un ensayo en el que el efecto del compuesto requerido del ejemplo (1a) se compara con la sustancia comparativa I; ambas se formularon como concentrados de emulsión (Cf. la tabla IV). El efecto del compuesto del ejemplo (1a) sobre dos especies de avena loca (Avena fatua y Avena ludoviciana) fue claramente mejor que el del agente comparativo. Fue más clara todavía la diferencia en el caso de la cola de zorra (Alopecurus), que reaccionó muy bien ante el compuesto 1a, pero en cambio poco ante la sustancia comparativa. La cebada y el trigo permanecieron intactos.

Tabla IV

385 Efecto sobre especies de avena loca y alopecuro en cereales,  
Tratamiento después del brote (Apreciaciones).

Ensayo en tiesto en un lugar no cubierto contejado

390 Sustancia activa del ejemplo	kg/ha	Avena fatua	Avena ludoviciana	Alopecurus myos.	Trigo de verano	Cebada de verano
1a	0,9	5	4	1	1	1
	0,45	6	5	3	1	1
	0,225	7	6	5	1	1
395 Sustancia comparativa I	0,9	6	6	4	1	1
	0,45	8	7	6	1	1
	0,225	8	7	8	1	1

Ejemplo V:

En el invernadero se realizó un ensayo en el que se pulverizaron sobre la superficie del suelo compuestos según la invención inmediatamente después de la siembra. La tabla V muestra el resultado de este tratamiento anterior al brote en relación con el compuesto requerido del ejemplo (1a) y la sustancia comparativa I, resultando una ventaja de efecto en favor del compuesto 1a. Plantas de cultivo dicotiledóneas tratadas en las mismas dosificaciones (las mismas especies que las del ejemplo I) no fueron dañadas.

400

405 Similares resultados se obtuvieron con los compuestos de los ejemplos 1b, 1c, y 1d.

Tabla V

410 Efecto sobre hierbas malas en el procedimiento anterior al brote (apreciaciones) ensayo en tiesto, invernadero.

Sustancia activa del ejemplo	kg/ha	Digitaria	Echinochloa	Lolium	Setaria
1a	1,25	2	2	3	4
	0,62	4	3	6	6
Sustancia comparativa	1,25	4	3	5	6
	0,62	7	4	6	8

Ejemplo VI:

420 En un ensayo en el campo la sustancia según la invención 1a en forma de una formulación de proyección del 36 % se proyectó sobre existencias puras de avena loca (ataque natural), después de haber formado las plantas 3 a 4 hojas.

425 Por preparado y dosificación se trataron 3 parcelas con diferentes concentraciones de las sustancias activas con una cantidad de formulación de 600 l/ha; los valores medios están indicados en la tabla 1. Completando las habituales apreciaciones visuales, al final del ensayo se contaron las panojas en cada 1 m<sup>2</sup> de cada parcela y partiendo de aquí se calculó la eficacia. En las parcelas de control no tratadas la plaga alcanzó 400 a 500 panojas por m<sup>2</sup>, es decir la infestación era extremadamente intensa.

430

Las variaciones muestran que el efecto de la sustancia comparativa fue insuficiente con 0,90 kg/ha, mientras el compuesto según la invención en concentraciones de 0,72 a 0,90 kg/ha combatió la avena desde satisfactoriamente a bien.

TABLA VI

Ensayo en el campo con avena loca, tratamiento después del brote.

440

Dosificación en kg/ha de sustancia activa

Sustancia activa y dosificación	Apresiasi3n, 5 semanas después del tratamiento	Eficacia en % (Recuento de panojas)
1a 0,54	7	79,0
445 0,72	5	90,0
0,90	3	97,4
Sust. comparati va I 0,54	8	50,7
0,72	7	59,9
450 0,90	6	65,2

Las relaciones resultan más claras todavía, si se averigua la D90 con los valores de eficacia con ayuda del procedimiento Probit mencionado en el ejemplo II:

455

Sustancia 1a	sin agente humectante	0,68 kg/ha de sust. activa;
Sustan. compa rativa.	" "	2,7 " "

Por tanto de la sustancia 1a sólo se necesitó aproximadamente una cuarta parte de la dosificación necesaria de la sustancia comparativa.

Ejemplo VII:

460 En un ensayo efectuado en invernadero se pulverizó un número de compuestos según la invención, después del brote, en plantas de avena loca; todas las sustancias activas se formularon de la misma manera como concentrado de emulsión. Cuatro semanas después del tratamiento se comprobó el resultado señalado en la tabla VII; éste muestra que todos los preparados empleados en la dosificación relativamente baja tuvieron un efecto muy bueno sobre la avena loca.

465

Ejemplo VIII:

470 En un ensayo similar cierto número de compuestos según la invención se formularon como polvo proyectable y se pulverizaron sobre el almorajo en la fase de 3 a 4 hojas. El resultado citado en la tabla VIII demuestra que todos los compuestos tuvieron una eficacia buena a muy buena.

Tabla VII:

475 Ensayo después del brote en el invernadero  
Efecto sobre la avena loca 4 semanas después del tratamiento.  
Dosificación 0,31 kg/ha de sustancia activa (formulado como concentrado de emulsión)

480	<u>Ejemplo</u>	<u>Efecto /Cifra de evaluación)</u>
	1a)	1
	1b)	1
	1c)	1
	1d)	1
485	1e)	2

Tabla VIII:

Ensayo después del brote en el invernadero

Efecto sobre el almoraje 4 semanas después del tratamiento

Dosificación 0,31 kg/ha de sustancia activa (Formulado como

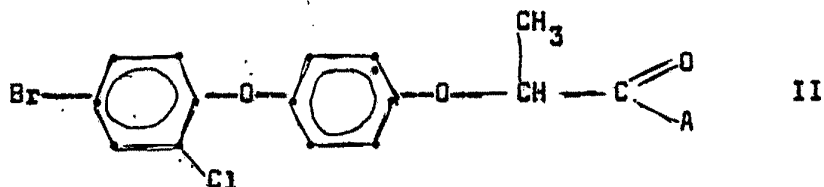
490 polvo pulverizable)

Ejemplo	Efecto (Cifra de evaluación)
1c)	1
2b)	3
3e)	1
495 2d)	1
2a)	4

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de agentes herbicidas que tienen como sustancia activa compuestos de fórmula II

500



505

en la que R significa hidroxilo, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) alcoxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) alquilitio, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) alquenciloxi, ciclopentiloxi, un radical de fenoxi o de feniltio sustituido una o dos veces eventualmente con halógeno, benciloxi, benciltio o O-Kat, siendo kat el catión de una base inorgánica u orgánica, caracterizado porque para obtener dichos compuestos se hace reaccionar 4-(2'-clor-4'-brom)-fenoxi fenol con éster de bajo peso molecular del ácido -halogen-

510

propiónico en presencia de un agente fijador de ácido, y si se desea, se trata el ester obtenido con un ácido halogenante y el cloruro de ácido obtenido se transforma mediante reacción con alcoholes o mercaptanos, sustituidos convenientemente, en los compuestos de la fórmula II con otro R sustituido.

515

2). Procedimiento para la obtención de agentes herbicidas, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque R es (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) alcoxi o O-Kat.

520

3). Procedimiento para la obtención de agentes herbicidas, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por incorporar además de los compuestos de fórmula II, medios auxiliares habituales de formulación y sustancias inertes.

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

525

Esta memoria consta de 22 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 10 de Enero de 1.977

