



10 ES	11 NUMERO 455.076	10 A 1
	21 FECHA DE PRESENTACION 15 ENE. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
82403/1974	17 Julio 1974	Japón
82404/1974	17 Julio 1974	"
117047/1974	14 Octubre 1974	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 439.511
------------------------	--------------------------------	---

54 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para la preparación de derivados de ácido carboxílico útiles como herbicidas"

71 SOLICITANTE (S)

ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

No. 11-1, Edobori Kamidori 1-Chome, Nishi-Ku, Osaka-Shi, Osaka, Japón

73 INVENTOR (ES)

Ryohei Takahashi, Kanichi Fujikawa, Isao Yokomichi, Sinzo Someya y Nobuyuki Sakashita

75 TITULAR(ES)

REGISTRACION

74 REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

I-3-17093C
EX-JA-III

UNE A-4 MOD. 3108

UTILISESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

POOR
QUALITY

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD., de nacionalidad japonesa, domiciliada en No. 11-1, Edobori Kamidori 1-Chome, Nishi-Ku, Osaka-Shi, Osaka, Japón, por "Procedimiento para la preparación de derivados de ácido carboxílico útiles como herbicidas", con prioridad de las solicitudes japonesas nºs. 82403/1974, 82404/10. 1974 y 117047/1974, de fechas 17 Julio 1974, 17 Julio 1974 y 14 Octubre 1974, respectivamente. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVAANTECEDENTES DE LA INVENCION1. CAMPO DE LA INVENCION

15. Esta invención se refiere a la preparación de un nuevo compuesto útil como herbicida para la agricultura y la horticultura, a la preparación de una composición herbicida que lo contiene y a métodos de controlar malas hierbas (o, más simplemente, "hierbas"). En su aspecto reivindicado, la invención tiene por objeto un procedimiento para la pre-
20. paración de compuestos herbicidas. - - - - -

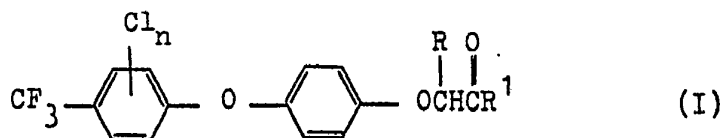
2. DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

- En los últimos años, se han desarrollado y puesto en práctica varios herbicidas. Estos herbicidas han contribuido a ahorrar mano de obra y a aumentar la producción en la agricultura. Sin embargo, quedan aún muchas mejoras por hacer y son de desear nuevos productos químicos que tengan menores efectos sobre las plantas útiles cultivadas pero que tengan una fuerte acción herbicida sobre las plantas indeseables y que sean muy seguros con respecto a la contaminación ambiental. Por ejemplo, los ácidos fenoxialcanocarboxílicos representados por el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, que se conocen desde hace largo tiempo, tienen efectos superiores de control de las hierbas de hojas anchas y hallan aún un uso muy extendido. Sin embargo, dado que los ácidos fenoxialcanocarboxílicos tienen sólo una ligera actividad sobre las hierbas gramíneas, que son las principales hierbas perjudiciales, y son fitotóxicos con respecto a las plantas de hojas anchas que incluyen muchos cultivos y árboles, estos productos químicos tienen sólo una aplicación limitada. Los éteres de difenilo, representados por el éter de 2,4-dicloro-4'-nitrodifenilo, han conseguido recientemente una amplia aceptación pero su capacidad de exterminar selectivamente las hierbas nocivas no es suficiente. Los ácidos 4-fenoxifenoxialcanocarboxílicos propuestos recientemente en la solicitud de patente alemana P 2223894/1972 presentan cierto grado de mejora de selectividad pero sufren el defecto
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

to de que su actividad herbicida no es suficiente. - - - - -

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un método para producir un ácido alfa- $\bar{4}$ -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi/alca
5. nocarboxílico o un derivado del mismo representados por la fórmula general (I): - - - - -

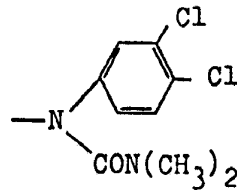


10. en que R es un grupo (C₁-C₆)alquilo de cadena recta o ramificada, prefiriéndose un grupo metilo; R¹ es un grupo hidrox
xi; un grupo (C₁-C₉)alcoxi insustituido o sustituido, cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y en que los substituyentes pueden ser uno o más átomos de ha
lógeno, grupos hidrox, grupos trifluometilo, grupos (C₁-C₄)
15. alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada, prefiriéndose un grupo (C₁-C₄)alcoxi; un grupo (C₁-C₄)alcoxi-(C₁-C₄)alcoxi cada una de cuyas porciones alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y en que los substituyentes pueden ser uno o más átomos de halógeno, grupos hidrox, grupos trifluometilo, grupos (C₁-C₄)alquilo
20. de cadena recta o ramificada. o grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada,

- prefiriéndose un grupo $C_2H_5OC_2H_4OC_2H_4O$; un grupo (C_1-C_4) alquiltío cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada, prefiriéndose un grupo (C_1-C_3) alquiltío; un grupo (C_2-C_4) alqueniloxi, prefiriéndose un grupo aliloxi; un grupo (C_2-C_4) alquiniloxi, prefiriéndose un grupo propargiloxi;
5. un grupo (C_3-C_6) cicloalcoxi-cuya porción cicloalquilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos (C_1-C_4) alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una
10. porción (C_1-C_4) alquilo de cadena recta o ramificada, prefiriéndose un grupo ciclonexiloxi que puede estar substituido con un grupo metilo; un grupo fenoxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos (C_1-C_4) alquilo
15. de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción (C_1-C_4) alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo feniltío cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos (C_1-C_4) alquilo de cadena recta o rami
20. ficada o grupos alcoxi que contienen una porción (C_1-C_4) alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo benciloxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos (C_1-C_4) alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi
25. que contienen una porción (C_1-C_4) alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo amino; un grupo mono- (C_1-C_4) alquilamino cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramifi

- cada y puede estar substituida con uno o más grupos hidroxí o grupos carboxi, prefiriéndose un grupo mono-(C₁-C₃)alquilamino; un grupo di-(C₁-C₄)alquilamino cada una de cuyas porciones alquilo puede ser de cadena recta o ramificada, prefiriéndose un grupo di-(C₁-C₃)alquilamino; un grupo hidracino; un grupo N',N'-di-(C₁-C₄)alquilhidracino cuyas porciones alquilo pueden ser de cadena recta o ramificada; un grupo anilino cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo N-(C₁-C₄)alquil-N-(fenil)-N-(fenil)amino cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo bencilamino cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo carbamoilamino cuya posición N' puede estar substituida con uno o más grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo N-(halofenil)carbamoilamino cuya posición N' puede estar substituida con uno o más grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada o
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

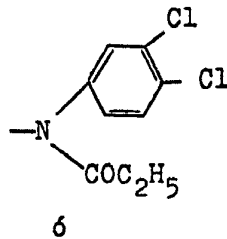
grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada, prefiriéndose un grupo - - - - -



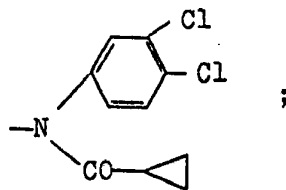
un grupo (C₁-C₆)acilamino, prefiriéndose un grupo -NHCOCH₃;

un grupo N-(halofenil)-N-(C₁-C₆)acilamino prefiriéndose un

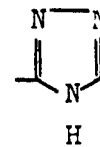
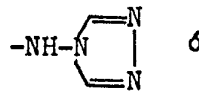
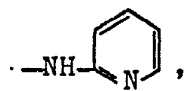
5. grupo - - - - -



6



un grupo amino sustituido con un grupo heterocíclico cuya porción heterocíclica puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada, prefiriéndose un grupo - - - - -



5. un grupo aminocíclico; un grupo -OM en que M es un catión

tal como un átomo de metal alcalino, un átomo de metal alcalinotérreo, o un grupo amonio opcionalmente substituido con un grupo alquilo o un grupo alquilo substituido; o un átomo de halógeno; y n es 0 ó 1; útil como compuesto herbicida. -

5. DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El compuesto de la fórmula (I) preparado y utilizado según esta invención y útil como herbicida (denominado a continuación "compuesto herbicida") contiene una estructura de ácido fenoxialcanocarboxílico y una estructura de éter de difenilo en la molécula y desde el punto de vista de estructura química puede parecer similar a los compuestos herbicidas conocidos descritos anteriormente, es decir los ácidos fenoxialcanocarboxílicos (por ejemplo como se revela en la publicación de la patente japonesa 5.548/54) y los éteres de difenilo (por ejemplo como se revela en la patente U.S. 3.231.358). Sin embargo, el compuesto herbicida de la fórmula (I) es un compuesto nuevo y tiene una actividad herbicida peculiar que difiere de las actividades herbicidas de estos tipos conocidos de compuestos herbicidas. El compuesto herbicida preparado y utilizado según esta invención tiene las dos características importantes siguientes: - - -

(1) El compuesto de la fórmula (I) tiene una fuerte actividad herbicida selectiva contra plantas gramíneas, que es muy superior que la de los éteres de difenilo conocidos. Por otra parte, dado que el compuesto sólo afecta en pa

queño grado a las plantas de hojas anchas, especialmente a las que ya han crecido algo, puede utilizarse con mucha seguridad con cultivos o árboles de cultivo de hojas anchas. En otras palabras, el compuesto preparado y utilizado según esta invención tiene una selectividad inversa y mucho mayor que los ácidos fenoxialcanocarboxílicos conocidos. - - - -

(2) El compuesto de la fórmula (I) tiene una gran capacidad de translocación en la estructura de las plantas. El compuesto es absorbido por el follaje y las raíces de la planta y provoca principalmente un deterioro de las células meristemáticas de los nódulos, que causa marchitado, desplome y muerte de la planta. Por ello, incluso cuando se aplica sólo a una parte muy limitada de la estructura de la planta, el compuesto presenta una fuerte actividad herbicida y las hierbas que han crecido considerablemente se marchitan y mueren debido a la actividad del compuesto preparado y utilizado según esta invención. Tal actividad no se observa en los éteres de difenilo conocidos. - - - -

En las definiciones con respecto a la fórmula (I) que representan el compuesto herbicida preparado y utilizado según esta invención, los átomos de halógeno adecuados incluyen átomos de bromo, cloro, flúor y yodo, prefiriéndose un átomo de cloro, los grupos C_1-C_4 alquilo de cadena recta o ramificada adecuados incluyen grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo, prefiriéndose un grupo metilo o un grupo etilo y los grupos

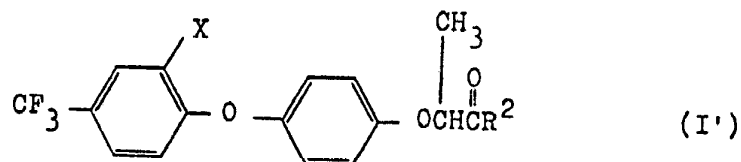
- (C₁-C₄)alcoxi adecuados son los que contienen como porciones los grupos alquilo descritos anteriormente, que pueden ser de cadena recta o ramificada, prefiriéndose un grupo metoxi o un grupo etoxi. La expresión "grupo aminocíclico" tal como se utiliza aquí significa los grupos que contienen un átomo de nitrógeno en el anillo, teniendo el átomo de nitrógeno la función del átomo de nitrógeno de un grupo amino, tal como un grupo morfolino o piperidino, prefiriéndose un grupo morfolino. La expresión "catión" para M significa, por ejemplo, un átomo de metal alcalino, tal como sodio o potasio, un átomo de metal alcalinotérreo, tal como calcio o magnesio, o un grupo amonio opcionalmente substituido con un grupo (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada, tal como un grupo metilo o un grupo etilo, o un grupo (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada substituido con, por ejemplo, un grupo hidroxilo. Además, los grupos carboxi descritos aquí pueden ser en forma de un grupo carboxi libre de la fórmula -COOH, una sal de un grupo carboxi; de la fórmula -COOM en que M es como se ha definido anteriormente, o un éster de un grupo carboxi de la fórmula -COO-(C₁-C₄)alquilo cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los ejemplos adecuados de los derivados del ácido alfa- $\sqrt{4}$ -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi $\sqrt{4}$ alcanocarboxílico indicado anteriormente, distintos de los anteriores, incluyen, por ejemplo, un anhídrido de ácido de un ácido alfa- $\sqrt{4}$ -(4-

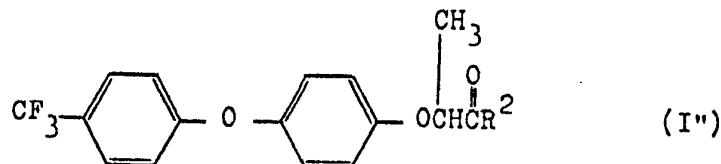
25.

trifluometilfenoxi)fenoxi)alcanocarboxílico, un poliéster formado entre el ácido anteriormente descrito y un poliol tal como etilenglicol, etc., y similares. - - - - -

5. El compuesto herbicida de la fórmula (I) puede utilizarse comercialmente como ingrediente activo de composiciones herbicidas, como se verá de los Ejemplos de Ensayo dados posteriormente. De los compuestos herbicidas preparados y utilizados según la invención, los representados por la siguiente fórmula (I'):



10. son los preferidos y los representados por la siguiente fórmula general (I''):



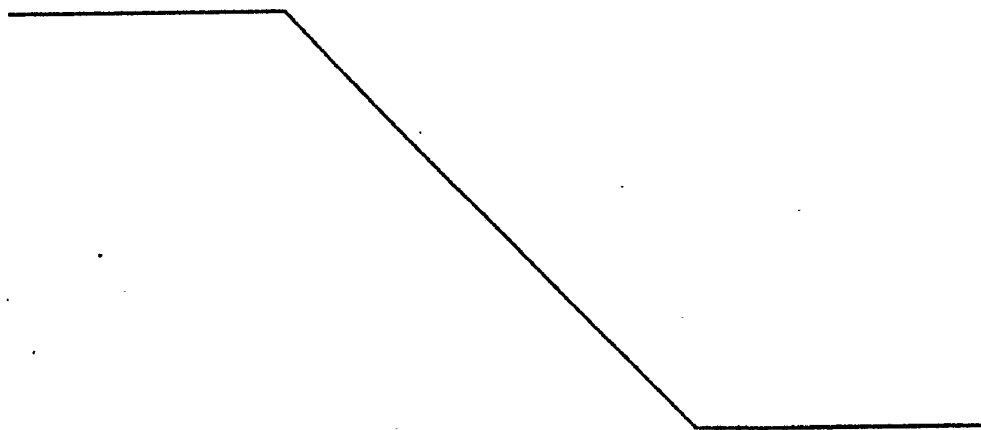
15. son especialmente preferidos. En las anteriores fórmulas (I') y (I'') X es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro y R² es un grupo hidroxilo, un grupo (C₁-C₉)alcoxi insustituido o sustituido, como se ha descrito para R¹, un grupo (C₁-C₄)alcoxi-(C₁-C₄)alcoxi, como se ha descrito para R¹, un grupo (C₁-C₄)alquiltio, un grupo (C₂-C₄)alqueniloxi, un

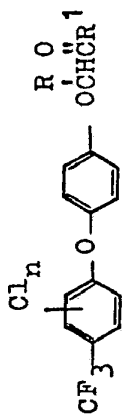
- grupo (C₃-C₆) cicloalcoxi insustituido o substituido como se ha descrito para R¹, un grupo fenoxi insustituido o substituido como se ha descrito para R¹, un grupo benciloxi insustituido o substituido como se ha descrito para R¹, un grupo amino, un grupo mono-(C₁-C₄)alquilamino insustituido o substituido como se ha descrito para R¹, un grupo di-(C₁-C₄)alquilamino, un grupo hidracino, un grupo N',N'-di-(C₁-C₄)alquilhidracino cuyas porciones alquilo pueden ser de cadena recta o ramificada, un grupo anilino insustituido o substituido como se ha descrito para R¹, un grupo carbamoilamino insustituido o N'-substituido como se ha descrito para R¹, un grupo acilamino (C₁-C₆), un grupo amino substituido con un grupo heterocíclico insustituido o substituido como se ha descrito para R¹, o un grupo -OM en que M es como se ha definido anteriormente. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Son compuestos particularmente preferidos de los preparados y utilizados según esta invención los de las fórmulas generales (I') y (I'') anteriores en que R² es un grupo hidroxilo; un grupo (C₁-C₉)alcoxi cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo (C₁-C₄)alcoxi-(C₁-C₄)alcoxi; un grupo (C₁-C₄)alcoxi-(C₁-C₄)alcoxi-(C₁-C₄)alcoxi; un grupo alquiltio que contiene una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo (C₂-C₄)alquilonilo; un grupo ciclohexiloxi cuya porción ciclohexilo puede estar substituida con un grupo metilo; un grupo fenoxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más
- 20.
- 25.

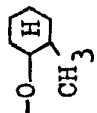
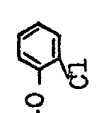
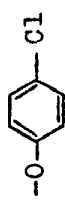
- átomos de halógeno, grupos metilo o grupos metoxi; un grupo benciloxi; un grupo amino; un grupo mono-(C₁-C₄)alquilamino cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y puede estar substituida con un grupo carboxi; un grupo
5. di-(C₁-C₄)alquilamino cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo hidracino; un grupo N',N'-di-(C₁-C₄)alquilhidracino cuyas porciones alquilo pueden ser de cadena recta o ramificada; un grupo anilino insubstituido o substituido como se ha descrito para R¹; un grupo carbamoilamino cuya posición N' puede estar substituida con
10. uno o más grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo (C₁-C₄)acilamino; un grupo N-piridilamino cuya porción piridilo puede estar substituida con un grupo metilo; un grupo N-triazolilamino; un grupo morfolino; o un grupo
15. -OM en que M es como se ha definido anteriormente. - - -

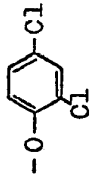
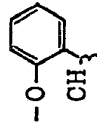
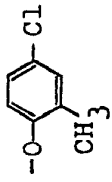
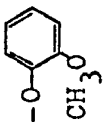
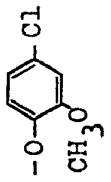

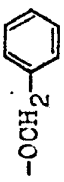
Se dan a continuación ejemplos típicos de los compuestos de la fórmula (I). - - - - -


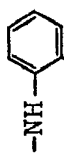
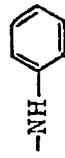

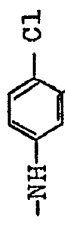
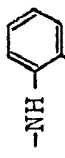
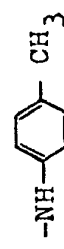



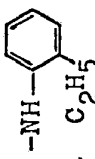
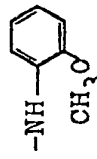
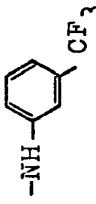
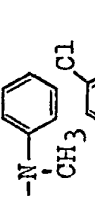
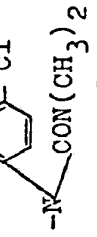
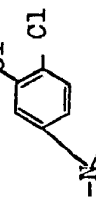
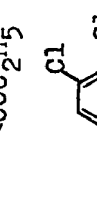




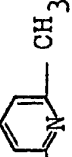


Compuesto No.	Cl _n		R		Propiedades		
	Cl _n	R	R	R	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Índice de refracción
1	-	-CH ₃	-OH	-	138-140	-	-
1'	-	-CH ₃	-OH	-	117,5-118,5 (d-isómero)	-	-
2	-	-CH ₃	-ONa	-	-	-	-
3	-	-CH ₃	-ONH ₂ (CH ₃) ₂	-	-	-	-
4	-	-CH ₃	-OCH ₃	-	-	165-167/3mmHg	-
5	-	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	-	-	176-185/3mmHg	-
6	-	-CH ₃	-O-C ₃ H ₇ -(n)	-	-	160-167/2mmHg	-
7	-	-CH ₃	-O-C ₃ H ₇ -(i)	-	-	163-167/2mmHg	-
8	-	-CH ₃	-O-C ₄ H ₉ -(n)	-	-	165-168/1mmHg	-
9	-	-CH ₃	-O-C ₄ H ₉ -(i)	-	-	168-172/1mmHg	-
10	-	-CH ₃	-O-C ₅ H ₁₁ -(n)	-	-	190-196/3mmHg	-
11	-	-CH ₃	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂ CH ₃	-	-	168-171/1mmHg	-
12	-	-CH ₃	-O(CH ₂) ₆ CH ₃	-	-	193-196/2mmHg	-

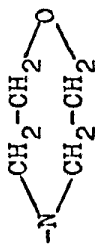
Compuesto No.	Cl _n	R	R ¹	Propiedades		
				Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Índice de refracción
13	-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	200-203/2mmHg	-
14	-	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	-	193-196/2mmHg	-
15	-	-CH ₃	-O(CH ₂) ₈ CH ₃	-	205-208/2mmHg	-
16	-	-CH ₃	-SC ₂ H ₅	-	170-173/2mmHg	-
17	-	-CH ₃	-OCH ₂ CH=CH ₂	-	170-175/2mmHg	-
18	-	-CH ₃	-OCH ₂ C = CH	-	172-175/3mmHg	-
19	-	-CH ₃	-OC ₂ H ₄ O-C ₄ H ₉ -(n)	-	205-208/2mmHg	-
20	-	-CH ₃	-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-	207-209/2mmHg	-
21	-	-CH ₃		-	203-209/2mmHg	-
22	-	-CH ₃		84-87	-	-
23	-	-CH ₃		-	225-231/3mmHg	-

Compuesto No.	Cl _n	R	R ¹	Propiedades		
				Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Índice de refracción
24	-	-CH ₃		59-61	-	-
25	-	-CH ₃		59-61	-	-
26	-	-CH ₃		-	200-207/0, 2mmHg	-
27	-	-CH ₃		41-44	-	-
28	-	-CH ₃		66-63	-	-
29	-	-CH ₃		-	218-226/2mmHg	-
30	-	-CH ₃		-	183-185/3mmHg	-
31	-	-CH ₃	-NH ₂	157-158	-	-
32	-	-CH ₃	-NHC ₂ H ₅	97-98	-	-
33	-	-CH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	-	172-176/2mmHg	-

Compuesto No.	Cl _n	R	R ¹	Propiedades		
				Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Índice de refracción
34	-	-CH ₃	-NHNH ₂	-	-	-
35	-	-CH ₃	-NHN(CH ₃) ₂	110-112	-	-
36	-	-CH ₃		129-131	-	-
37	-	-CH ₃		87-89	-	-
38	-	-CH ₃		117-119	-	-
39	-	-CH ₃		92-93	-	-
40	-	-CH ₃		126-129	-	-
41	-	-CH ₃		102-104	-	-
42	-	-CH ₃		101-104	-	-
43	-	-CH ₃		148-149	-	-

Compuesto No.	Cl _n	R	R ¹	Propiedades		
				Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Índice de refracción
44	-	-CH ₃		98-103	-	-
45	-	-CH ₃		-	195-205/0, 2mmHg	-
46	-	-CH ₃		126-128	-	-
47	-	-CH ₃		-	220-225/2mmHg	-
48	-	-CH ₃		-	-	-
49	-	-CH ₃		-	-	-
50	-	-CH ₃		-	-	-

Compuesto No.	Cl _n	R	R ¹	Propiedades		
				Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Índice de refracción
51	-	-CH ₃	-NHCH ₂ - 	105-106	-	-
52	-	-CH ₃	-NHCONH ₂	-	-	-
53	-	-CH ₃	-NHCON(CH ₃) ₂	-	-	-
54	-	-CH ₃	-NHCOCH ₃	-	-	-
55	-	-CH ₃	-NH- 	-	-	-
56	-	-CH ₃	-NH- 	-	-	-
57	-	-CH ₃	-NH- 	184-186	-	-
58	-	-CH ₃	-NH- 	195-197	-	-
59	-	-CH ₃	-Cl	-	135-140/2mmHg	-
60	2-Cl*	-CH ₃	-OH	90-92	-	-
61	2-Cl	-CH ₃	-ONH(C ₂ H ₄ OH) ₃	-	-	-
62	2-Cl	-CH ₃	-O [⊖] (CH ₃) ₃ N [⊕] C ₂ H ₄ OH	109-115	-	-
63	2-Cl	-CH ₃	-OCH ₃	-	186-189/3mmHg	-

Compuesto No.	Cl _n	R	R ¹	Propiedades		
				Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Índice de refracción:
64	2-Cl	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	-	195-216/3mmHg	-
65	2-Cl	-CH ₃	-OCH ₂ CH=CH ₂	-	196-218/3mmHg	-
66	3-Cl	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	-	183-186/2mmHg	-
67	-	-C ₂ H ₅	-OH	80-81	-	-
68	-	-C ₃ H ₇ -(i)	-OH	-	-	n _D ²⁰ 1,505
69	-	-C ₃ H ₇ -(n)	-OH	-	-	n _D ²⁰ 1,511
70	-	-C ₄ H ₉ -(n)	-OH	68-69	-	-
71	-	-CH ₂) ₅ CH ₃	-OH	-	-	n _D ²⁰ 1,497
72	-	-CH ₃		116-117	-	-
73	-	-CH ₃	-NHCH ₂ COOC ₂ H ₅	68-69	-	-

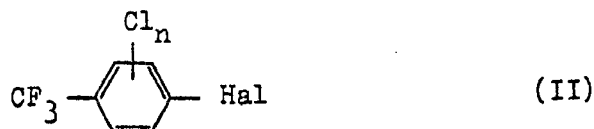
* el número designa la posición substituida del anillo

Nota: Excepto el Compuesto No. 1', todos los compuestos re-
señados anteriormente son mezclas racémicas. - - - - -

5. Puede también esperarse que otros compuestos dis-
tintos de los descritos, un aldehído, tioamida o amidina de
ácido alfa- $\sqrt{4}$ -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi/propiónico, ten-
gan también suficientes efectos herbicidas. - - - - -

El compuesto herbicida preparado y utilizado se-
gún esta invención, de la fórmula (I), puede prepararse por
medio del método que se describe a continuación: - - - - -

10. Un p-halo-alfa,alfa,alfa-trifluotolueno de la fórmu-
la (II): - - - - -

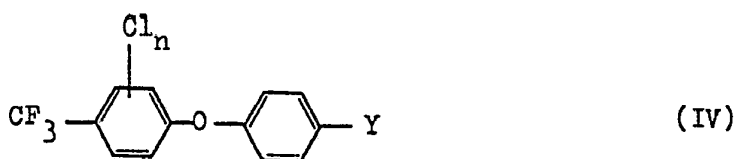


15. en que Hal es un átomo de halógeno, tal como un átomo de
bromo, cloro, flúor o yodo, prefiriéndose un átomo de cloro
o bromo, y n es como se ha definido anteriormente, y un fe-
nol p-substituido de la fórmula (III): - - - - -



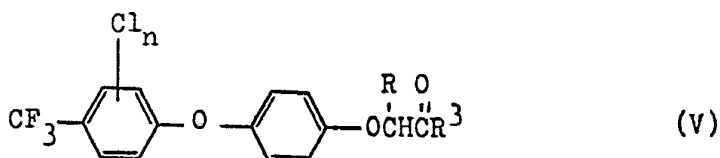
en que Y es un grupo hidroxilo, un grupo (C₁-C₅)alcoxi cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada, o un grupo -OCHCR^3 , en que R es como se ha definido anteriormente y R³ es un grupo hidroxilo, un grupo (C₁-C₉)alcoxi o un grupo amino, se condensan primero, por ejemplo utilizando una cantidad equimolar del compuesto de la fórmula (II) y del compuesto de la fórmula (III), en presencia de un material alcalino para formar un éter de difenilo 4-trifluometil-4'-substituido de la fórmula (IV): - - - - -

5.



10. en que Y y n son como se ha definido anteriormente. - - - -

Cuando Y es un grupo -OCHCR^3 , se obtiene un compuesto de la fórmula (V): - - - - -



en que R, R³ y n son como se ha definido anteriormente. - -

15.

Si se desea, el producto resultante de la fórmula (V) se trata por un método convencional para convertir R³ en R¹ por lo que se forma el compuesto herbicida de la fórmula (I). - -

Cuando Y es un grupo alcoxi o un grupo hidroxilo, el éter de 4-trifluometil-4'-hidroxidifenilo resultante y un ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo de la fórmula (VI): - - - - -



5. en que R, R³ y Hal son como se ha definido anteriormente, se condensan entonces, por ejemplo utilizando una cantidad equimolar del compuesto de la fórmula (IV) y del compuesto de la fórmula (VI), en presencia de un material alcalino, con o sin desalquilización anterior (es decir, eliminación de la porción alquilo del grupo alcoxi), para formar un compuesto de la fórmula (V) descrita anteriormente. - - - - -
- 10.

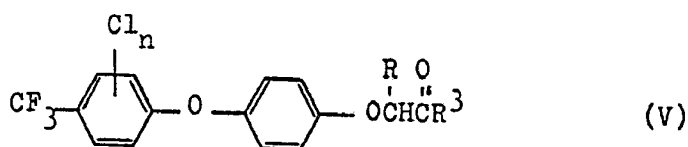
- Los ejemplos de los materiales alcalinos adecuados que pueden utilizarse en las reacciones de condensación primera y segunda son hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido sódico o hidróxido potásico, y carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato sódico o carbonato potásico. En la primera condensación, la temperatura adecuada de reacción es de por lo menos unos 100°C y, preferentemente, de 100 a 200°C, y el tiempo de reacción es generalmente de unas 1 a 20 horas, preferentemente de 1 a 10 horas. Puede utilizarse en esta reacción un disolvente aprótico polar, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, hexametilfosforamida o sulfolano. En la segunda condensación, la temperatura adecuada
- 15.
- 20.

de reacción es de unos 40 a 120°C y el tiempo de reacción es en general de unas 0,5 a 10 horas. En esta segunda condensación, puede utilizarse como disolvente una cetona, tal como metiletilcetona o metilisobutilcetona. - - - - -

5. Cuando se utiliza hidrocloreuro de piridina como agente en la desalquilización, la temperatura de reacción es deseablemente de unos 150 a 200°C y el tiempo de reacción es, de manera general, de unas 5 a 10 horas. Cuando se utiliza un ácido hidrohálico, tal como ácido bromhídrico o yodhídrico, como agente de desalquilización, la reacción de desalquilización se realiza deseablemente en presencia de un disolvente de un tipo de ácido graso inferior, tal como ácido acético o anhídrido acético, durante unas 5 a 10 horas, a una temperatura próxima al punto de ebullición del disolvente. - - - - -
- 10.
- 15.

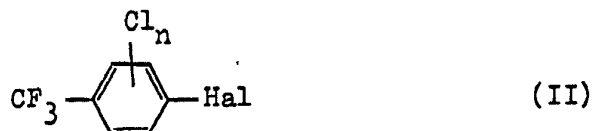
El método anterior para la producción de los compuestos de la fórmula (I) o de intermedios utilizados en el mismo puede describirse con mayor detalle como sigue: - - -

(1) Un proceso para preparar un compuesto de la fórmula (V):



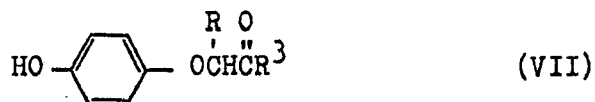
20. en que R, R³ y n son como se ha definido anteriormente, - -

que comprende condensar un p-halo-alfa, alfa, alfa-trifluoro-
lueno de la fórmula (II): - - - - -



en que Hal y n son como se ha definido anteriormente, - - -

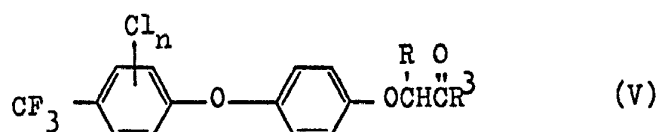
5. con un ácido p-hidroxifenoxialcanocarboxílico o un derivado
del mismo de la fórmula (VII): - - - - -



en que R y R³ son ambos como se ha definido anteriormente, -

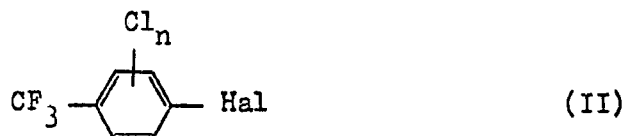
10. en presencia de un material alcalino, a una temperatura de
por lo menos unos 100°C, preferentemente a 100-200°C y, más
preferentemente, a 130-180°C, durante unas 1 a 20 horas,
preferentemente 1 a 10 horas. - - - - -

(2) Un proceso para preparar un compuesto de la fórmula (V):



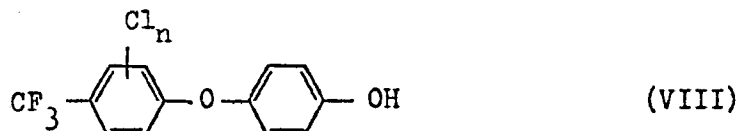
en que R, R³ y n son como se ha definido anteriormente, - -

que comprende condensar un p-halo-alfa,alfa,alfa-trifluotolueno de la fórmula (II): - - - - -



en que Hal y n son como se ha definido anteriormente, - - -

5. con hidroquinona, en presencia de un material alcalino, a una temperatura de por lo menos unos 100°C y, preferentemente, de 100 a 200°C, durante aproximadamente 1 a 20 horas, para formar un éter de 4-trifluometil-4'-hidroxidifenilo de la siguiente fórmula (VIII): - - - - -



en que n es como se ha definido anteriormente, - - - - -

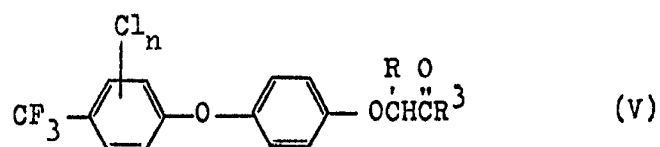
10. y condensar entonces el compuesto de la fórmula (VIII) con un ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo de la fórmula (VI): - - - - -



en que, R, R³ y Hal son como se ha definido anteriormente, -
en presencia de un material alcalino, a una temperatura de

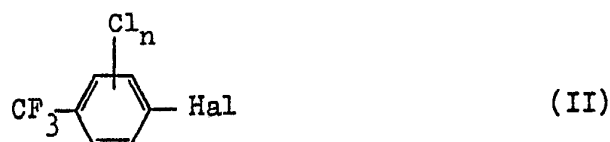
unos 40 a 120°C, durante unas 0,5 a 10 horas. - - - - -

(3) Un proceso para preparar un compuesto de la fórmula (V):



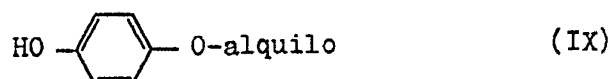
en que R, R³ y n son como se ha definido anteriormente, - -

que comprende condensar un p-halo-alfa,alfa,alfa-trifluoro-
5. lueno de la fórmula (II): - - - - -



en que Hal y n son como se ha definido anteriormente, - - -

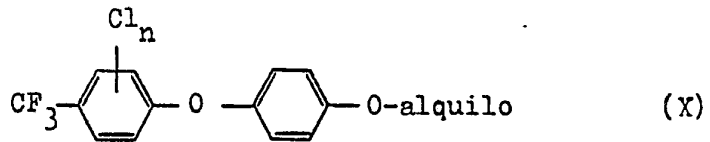
con un monoalquiléter de hidroquinona de la fórmula (IX): -



en que "alquilo" representa un grupo alquilo, - - - - -

10. en presencia de un material alcalino a una temperatura de
por lo menos unos 100°C, preferentemente de 100° a 200°C y,
más preferentemente, de 100 a 150°C, durante unas 1 a 20 ho
ras, preferentemente 1 a 10 horas, para formar un éter de

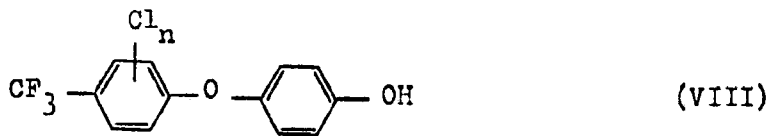
4-trifluometil-4'-alcoxidifenilo de la fórmula (X): - - - -



en que "alquilo" y n son como se ha definido anteriormente,-

desalquilizar el éter de 4-trifluometil-4'-alcoxidifenilo pa
ra formar un 4-trifluometil-4'-hidroxidifenilo de la fórmu-
la (VIII): - - - - -

5.



en que n es como se ha definido anteriormente, - - - - -

y condensar entonces el compuesto de la fórmula (VIII) con
un ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo
de la fórmula (VI): - - - - -

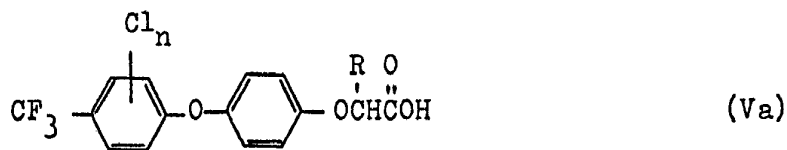


10. en que R, R³ y Hal son como se ha definido anteriormente, -

en presencia de un material alcalino a una temperatura de
unos 40 a 120°C durante unas 0,5 a 10 horas. - - - - -

(4) Un ácido alfa- α -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi α alcanocar

boxílico de la fórmula (Va): - - - - -



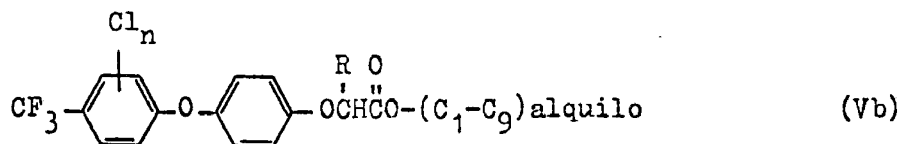
en que R y n son como se ha definido anteriormente, - - - - -

(el compuesto de la fórmula (V) en que R³ es un grupo hidroxilo) se hace reaccionar con: - - - - -

5. (a) un material alcalino (por ejemplo hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, etc.) para formar una sal, - - - - -
- (b) un alcohol (por ejemplo un alcohol con (C₁-C₉) tal como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol terc-butílico, etc.) para formar un éster, - - - - -
10. (c) una amina (por ejemplo una mono- o di-(C₁-C₄) alquilamina, tal como metilamina, dietilamina, etc.) para formar una amida, - - - - -
15. (d) un agente halogenante (por ejemplo SOCl₂, PCl₃, PCl₅, POCl₃, etc.) para formar un haluro. - - - - -

(5) Un éster de ácido alfa-4-(4-trifluometilfenoxi)fenoxi

alcanocarboxílico de la fórmula (Vb): - - - - -



en que R y n son como se ha definido anteriormente, - - - - -

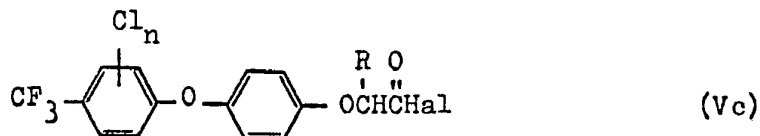
(el compuesto de la fórmula (V) en que R³ es un grupo (C₁-C₉) alcoxi) o el éster obtenido por el anterior proceso (4)-(b),

5. (a) se somete a una reacción de intercambio de éster (por ejemplo utilizando un alcohol (C₁-C₉) como se ha descrito anteriormente) en presencia de un catalizador de ácido de Lewis (tal como BF₃, etc,) para formar otros ésteres, -

10. (b) se hace reaccionar con aminas (por ejemplo aminas como se ha descrito anteriormente) para formar amidas, - - - - -

(c) se hidroliza, (por ejemplo, con ácidos o álcalis) para formar ácidos. - - - - -

15. (6) El haluro de la fórmula (Vc): - - - - -



en que R, Hal y n son como se ha definido anteriormente, --
obtenido por el anterior proceso (4)-(d), se hace reaccionar
con: - - - - -

5. (a) alcoholes (por ejemplo un alcohol (C₁-C₉), co
mo se ha descrito anteriormente) para formar
ésteres, - - - - -

(b) aminas (por ejemplo una mono- o dialquilamina
como se ha descrito anteriormente) para for-
mar amidas. - - - - -

10. Los procesos (4) a (6) se describen de manera ge-
neral, por ejemplo, en la publicación de Romeo B. Wagner y
Harry D. Zook, Synthetic Organic Chemistry, John Wiley &
Sons Inc., Nueva York, Londres. - - - - -

15. El compuesto herbicida preparado y utilizado se-
gún esta invención incluye isómeros ópticos. Así, los com-
puestos herbicidas obtenidos por los anteriores procesos son
compuestos racémicos, es decir mezclas de cantidades igua-
les de un compuesto dextrógiro y de un compuesto levógiro.
Si se desea, los compuestos racémicos pueden transformarse
20. utilizando técnicas convencionales en compuestos dextrógi-
ros y levógiros. Los métodos de transformación de racémicos
se describen, por ejemplo, en Industrial and Engineering
Chemistry, 60, (3), 12 - 28. Los isómeros y la mezcla racé-

mica tienen todos actividad herbicida. En general la actividad herbicida es como sigue: d - Isómero > Mezcla racémica > l - Isómero. - - - - -

5. Se dan a continuación algunos ejemplos específicos de preparación de los compuestos herbicidas, según esta invención. A menos que se indique de otra forma, todas las partes, porcentajes, relaciones y similares lo son en peso.

EJEMPLO 1 DE PREPARACION

10. Preparación del ácido alfa- $\sqrt[4]{4}$ -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi/propiónico:

15. Se calentaron 5,1 g de 4-(4-trifluometilfenoxi)fenol y 2,1 g de ácido alfa-cloropropiónico a 80°C, con agitación, y se añadieron 6,2 g de una disolución acuosa al 30% de hidróxido sódico. La reacción se realizó durante 0,5 hora a 90-95°C. Después de dejar que la mezcla de reacción se enfriara, se extrajo el precipitado sólido resultante y se lavó con una pequeña cantidad de metanol. El precipitado se secó durante la noche a presión reducida para proporcionar 5,3 g (rendimiento: 81,5%) del producto final que tenía un punto de fusión de 138 a 140°C. - - - - -

EJEMPLO 2 DE PREPARACION

Preparación del ácido alfa- $\sqrt[4]{4}$ -(2-cloro-4-trifluometilfenoxi)fenoxi/propiónico:

- Se añadieron 28,9 g de 4-(2-cloro-4-trifluometilfenoxi)fenol a 50 ml de dioxano y, con agitación a 30-40°C, se añadieron 13,8 g de carbonato potásico. La mezcla se calentó a 40-60°C y se añadieron 10,8 g de ácido alfa-cloropropiónico. La reacción se realizó durante 4 horas. La desaparición del fenol de partida fue confirmada por cromatografía de gas y el producto de reacción se vertió en una cantidad adecuada de agua. Se añadió carbonato sódico para transferir el producto final a la fase acuosa. La fase aceitosa se separó y se eliminó y entonces se añadió ácido clorhídrico para proporcionar 20 g de un precipitado sólido. El producto final obtenido tenía un punto de fusión de 90 a 92°C.

EJEMPLO 3 DE PREPARACION

15. Preparación del alfa- $\sqrt{4}$ -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi/propionato sódico:

- Se disolvieron 32,6 g de ácido alfa- $\sqrt{4}$ -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi/propiónico en 30 ml de etanol y se añadió una disolución acuosa de 4,0 g de hidróxido sódico en 40 ml de agua. La mezcla se mantuvo a 70-75°C durante 1 hora. Entonces se eliminaron el etanol y el agua del producto de reacción a presión reducida. El residuo se calentó a 90°C durante 4 horas para proporcionar 34,1 g (rendimiento: 98%) del producto final como sólido blanco. - - - - -

EJEMPLO 4 DE PREPARACION

25. Preparación del alfa- $\sqrt{4}$ -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi/propionato de metilo:

- Se hicieron reaccionar 10 g de ácido alfa- $\sqrt{4}$ -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi/propiónico con 80 g de metanol en presencia de 5 g de trifluoruro de boro a 55-60°C durante 3 horas. El producto de reacción se virtió en agua y se extrajo con cloroformo. El extracto se lavó con álcali diluido (es decir disolución acuosa de NaOH al 2-3%) y agua y se se_{5.} có. Entonces se separó el cloroformo por evaporación. El re_{10.} siduo se destiló a presión reducida para proporcionar 7,5 g del producto final que tenía un punto de ebullición de 165 a 167°C/3 mmHg. El rendimiento fue del 74%. - - - - -

EJEMPLO 5 DE PREPARACION

Preparación del alfa- $\sqrt{4}$ -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi/propio_{nato de etilo:}

- (A) Una disolución de 73,5 g de 4-(4-trifluometil_{15.} fenoxi)fenol, 49,2 g de alfa-cloropropionato de etilo y 100 g de carbonato potásico se añadió a 100 ml de metiletilcetona y la mezcla se calentó. La reacción se realizó, con agitación, durante 10 horas a la temperatura de reflujo (80 a 85°C). Se separaron sales inorgánicas del producto de reac_{20.} ción por filtración. El filtrado se evaporó y se secó. El éster resultante se extrajo con cloroformo y se lavó con agua. El cloroformo se separó por destilación para proporcionar 55 g del producto final (rendimiento: 54%). El producto final tenía un punto de ebullición de 176 a 185°C/3 mmHg. -
25. (B) Se mezclaron 3,6 g de p-cloro-alfa,alfa,alfa-

- trifluotolueno, 4,7 g de etil-4-hidroxifenoxi-alfa-propionato y 3,3 g de carbonato potásico y se añadieron 10 ml de dimetilsulfóxido a la mezcla. La reacción se realizó con agitación a 120-130°C durante unas 6 horas. El producto de reacción se colocó en una cantidad adecuada de agua, se extrajo con cloroformo, se lavó con agua y entonces se secó con sulfato sódico anhidro. Después de secar, el cloroformo se separó por evaporación. La destilación subsiguiente a presión reducida proporcionó 4,1 g del producto final. - - - - -
- 5.

10.

EJEMPLO 6 DE PREPARACION

Preparación del alfa-4-(2-cloro-4-trifluometilfenoxi)fenoxi/propionato de etilo:

- Se añadieron 28,9 g de 4-(2-cloro-4-trifluometilfenoxi)fenol a 60 ml de una mezcla de dioxano y sulfóxido de dimetilo (1:1 en relación de volúmenes) y, con agitación a 30-50°C, se añadieron 7,3 g de hidróxido potásico para formar la sal potásica del fenol anterior. Entonces se añadieron 13,7 g de alfa-cloropropionato de etilo a 40-50°C y la reacción se realizó durante 1 hora. El final de la reacción fue confirmado por cromatografía de gas. El producto de reacción se colocó en una cantidad adecuada de agua. El aceite resultante se extrajo con éter de dietilo. El extracto se lavó con una disolución diluida en álcali (es decir, disolución acuosa de NaOH al 2-3%) y agua y se secó con sulfato sódico anhidro. El éter se separó por evaporación y el resi
- 15.
- 20.
- 25.

duo se destiló a presión reducida para proporcionar el producto final que tenía un punto de ebullición de 195 a 216°C/3 mmHg. - - - - -

EJEMPLO 7 DE PREPARACION

5. Preparación de la alfa- α -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi β propionamida:

Se disolvieron 18 g de p-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluotolueno y 18 g de alfa-(p-hidroxifenoxi)propionamida en 50 ml de sulfóxido de dimetilo y se añadieron 5,6 g de hidróxido potásico. La reacción se realizó a 130-150°C durante unas 5 horas. Después de la reacción, el producto de reacción se purificó de manera habitual para proporcionar el producto final que tenía un punto de fusión de 157 a 158°C. El rendimiento fue del 50%. - - - - -

- 15.

EJEMPLO 8 DE PREPARACION

Preparación del alfa- α -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi β propioniluro:

Se disolvieron, en 200 ml de benceno, 34,5 g de cloruro de alfa- α -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi β propionilo sintetizado por un método convencional (como se describe, por ejemplo, en Synthetic Organic Chemistry, supra) a partir de ácido alfa- α -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi β propiónico y cloruro de tionilo, mientras se mantenía la disolución a 20-25°C, se añadieron 19,5 g de anilina. La reacción se realizó a 30°C durante 1 hora. El producto de reacción se

- 25.

virtió en 300 ml de agua para la precipitación y se lavó con agua y entonces se secó con sulfato sódico anhidro. Después de secar, se separó el benceno por evaporación y el residuo se recristalizó a partir de una mezcla de etanol y éter de petróleo (2:1 en volumen) para proporcionar 36 g del producto final que tenía un punto de fusión de 129 a 131°C. El rendimiento fue del 90%. - - - - -

5.

10.

15.

20.

25.

El compuesto herbicida preparado y utilizado según esta invención puede dispersarse en agua para producir una dispersión acuosa. El compuesto herbicida puede también formularse según varias formas, tales como un concentrado emulsionable, un polvo humectable, una disolución miscible en agua, un polvo fino o gránulos por opcional incorporación de coadyuvantes agrícolamente aceptables, por ejemplo un vehículo tal como tierra de diatomeas, hidróxido cálcico, carbonato cálcico, talco, carbón, caolín, bentonita o Jeeklite (marca de una ceolita, producida por Jeeklite Co.), disolventes tales como n-hexano, tolueno, xileno, nafta disolvente, etanol, dioxano, acetona, isoforona, metilisobutilcetona, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo o agua, o un agente superficialmente activo, aniónico o no iónico, tal como un alquilsulfonato sódico, un alquilbencensulfonato sódico, lignin sulfonato sódico, un lauriléter de polioxietileno, un alquil ariléter de polioxietileno, un éster de ácido graso de polioxietileno o un éster de ácido graso de polioxietilensorbi-

tán. Una relación adecuada del compuesto preparado y utilizado según esta invención con respecto al coadyuvante o coadyuvantes es de unos 1-90:99-10 en peso, preferentemente 1-70:99-30 en peso. - - - - -

5. La composición herbicida preparada según esta invención puede también mezclarse o utilizarse conjuntamente con productos químicos agrícolas adecuados, tales como otros herbicidas, insecticidas o fungicidas, o mezclarse con un agente agrícola, tal como un fertilizante o un acondicionador del suelo, o con la tierra o la arena, en el momento de la formulación o de la aplicación. A veces, tal uso conjunto proporciona un mejor efecto. - - - - -
- 10.

15. Se dan a continuación algunos ejemplos típicos de las formulaciones herbicidas preparadas de modo que contengan el compuesto preparado y utilizado según esta invención.

EJEMPLO 1 DE FORMULACION

20. Se mezclaron uniformemente, para formar un concentrado emulsionable, 20 partes en peso de alfa-4-(4-trifluorometilfenoxi)fenoxi₇propionato de etilo, 60 partes en peso de xileno y 20 partes en peso de Sorpol 2806B (marca de una mezcla de un derivado de polioxietilfenilfenol, un alquilaril éter de polioxietileno, un alquilato de polioxietilensorbitán y un alquilarilsulfonato producido por Toho Chemical Co., Ltd.) como agente superficialmente activo. - - - - -

EJEMPLO 2 DE FORMULACION

5. Se mezclaron uniformemente, para formar un concentrado emulsionable, 15 partes en peso de alfa-4-(4-trifluorometilfenoxi)fenoxi/propionato de isopropilo, 65 partes en peso de xileno y 20 partes en peso de estearato de polioctileno. - - - - -

EJEMPLO 3 DE FORMULACION

10. Se mezclaron 7 partes en peso de ácido alfa-4-(4-trifluorometilfenoxi)fenoxi/propiónico, 58 partes en peso de bentonita, 30 partes en peso de Jeeklite y 5 partes en peso de ligninsulfonato sódico. La mezcla se granuló después de la adición de agua, en la cantidad requerida, para formar gránulos. - - - - -

EJEMPLO 4 DE FORMULACION

15. Se mezclaron uniformemente 40 partes en peso de alfa-4-(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)fenoxi/propionato de alilo, 55 partes en peso de Jeeklite, 2 partes en peso de un alquilbencensulfonato sódico y 3 partes de una mezcla de cantidades iguales de carbón y un alquilariléter de polioctileno, y se pulverizó para formar un polvo humectable. - - -

EJEMPLO 5 DE FORMULACION

Se mezclaron 3 partes en peso de alfa-4-(4-tri-

5. fluometilfenoxi)fenoxi/propionamida de N-etilo, 50 partes en peso de un polvo de caolín, 46 partes en peso de talco y 1 parte en peso de Lavelin S (marca de un condensado de nafta lensulfonato sódico-formaldehído producido por Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) como agente superficialmente activo, y se pulverizaron para formar un polvo fino. - - - - -

EJEMPLO 6 DE FORMULACION

10. Se mezclaron uniformemente 20 partes en peso de alfa- $\sqrt{4}$ -(4-trifluometilfenoxi)fenoxi/propionato sódico, 15 partes en peso de N-metil-2-pirrolidona, 5 partes en peso de un alquilariléter de polioxietileno y 60 partes en peso de alcohol etílico para formar una disolución miscible en agua.

- - - - -

15. Ya se ha descrito anteriormente la actividad herbicida peculiar del compuesto herbicida preparado y utilizado según esta invención pero se describirá con mayor detalle a continuación. - - - - -

20. (1) El compuesto preparado y utilizado según esta invención puede emplearse para matar hierbas gramíneas por tratamiento del suelo antes del brotado o por tratamiento foliar durante el crecimiento de las hierbas. En particular, el compuesto preparado y utilizado según esta invención puede emplearse para matar hierbas gramíneas que hayan crecido

hasta una altura de aproximadamente 1 metro, por tratamiento foliar. Dado que el compuesto preparado y utilizado según esta invención es altamente seguro con respecto a los cultivos agrícolas de hojas anchas, tales como habichuelas, ca-

5. cahuetes y plantas de algodón, el compuesto es adecuado para el control selectivo de las hierbas en granjas de secano ("upland"). - - - - -

(2) Si el método de aplicación, la dosis y el tiempo de aplicación se eligen apropiadamente, por ejemplo

10. si se aplica una pequeña cantidad del ingrediente activo preparado y utilizado según esta invención a un campo en que crezcan hierbas y una planta tal como maíz, etc., y las hierbas se someten a un tratamiento foliar después de que la planta ha crecido algo, el compuesto preparado y utilizado

15. según esta invención puede aplicarse en granjas en donde se cultivan cosechas de gramíneas. Además, cuando la dosis del compuesto preparado y utilizado según la invención aumenta o el compuesto se utiliza conjuntamente con otros herbicidas, la composición puede utilizarse para matar hierbas distintas

20. de las gramíneas. - - - - -

(3) El compuesto preparado y utilizado según esta invención tiene baja toxicidad respecto a los peces y no afecta a los viveros. - - - - -

El compuesto herbicida preparado y utilizado según esta invención se aplica con la máxima adecuación a gran

25. - - - - -

- jas de secano, especialmente granjas de secano en que se cul
tivan plantas de hojas anchas y puede también aplicarse a
huertos, bosques y varias tierras no agrícolas. El compuesto
preparado y utilizado según esta invención puede aplicarse
5. como tratamiento del suelo o como tratamiento foliar en con-
diciones de secano o de anegado. El régimen adecuado de apli-
cación varía según distintos factores, tales como las condi-
ciones climáticas, las condiciones del suelo, la forma del
producto químico, el tiempo de aplicación, el método de apli-
10. cación o los tipos de cultivos a los que se aplica y de las
hierbas a controlar. Cuando el compuesto preparado y utili-
zado según esta invención se utiliza en forma de una prepa-
ración sólida (por ejemplo un polvo fino o gránulos), la can-
15. tidad del ingrediente activo es de 0,1 a 1.000 g por área
(100 m²), preferentemente 1 a 700 g y, más preferentemente,
de 5 a 300 g por área. - - - - -

Se indican a continuación la forma de ensayo de
la actividad herbicida del compuesto preparado y utilizado
según la invención y los resultados obtenidos. - - - - -

20.

EJEMPLO 1 DE ENSAYO

- Se dispuso tierra en una serie de semilleros de
1/3.000 área (1/30 m²) cada una para proporcionar un estado
de secano. Se sembraron cantidades predeterminadas de semi-
llas de hierba comestible de corral ("edible barnyard
25. grass"), de rábano y de soja y se recubrieron con tierra que

5. contenía semillas de hierba "crab" ancha ("large crab-grass") y de hierba de corral ("barnyard grass"), como hierbas gramíneas, y de poligonácea, pamplinas y "bog stichworts", como hierbas de hojas anchas, hasta un espesor de 1 cm. Tres días después del sembrado, se pulverizó sobre el mismo una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos herbicidas indicados en la siguiente Tabla 1 y el crecimiento de las hierbas se valoró visualmente 20 días después de la pulverización. Los resultados obtenidos se indican también en la siguiente
10. Tabla 1. El grado de inhibición de crecimiento indicado en la Tabla 1 se valoró según una escala de 10 grados en la que 10 indica que el crecimiento fue totalmente inhibido y 1 indica que no hubo inhibición. - - - - -

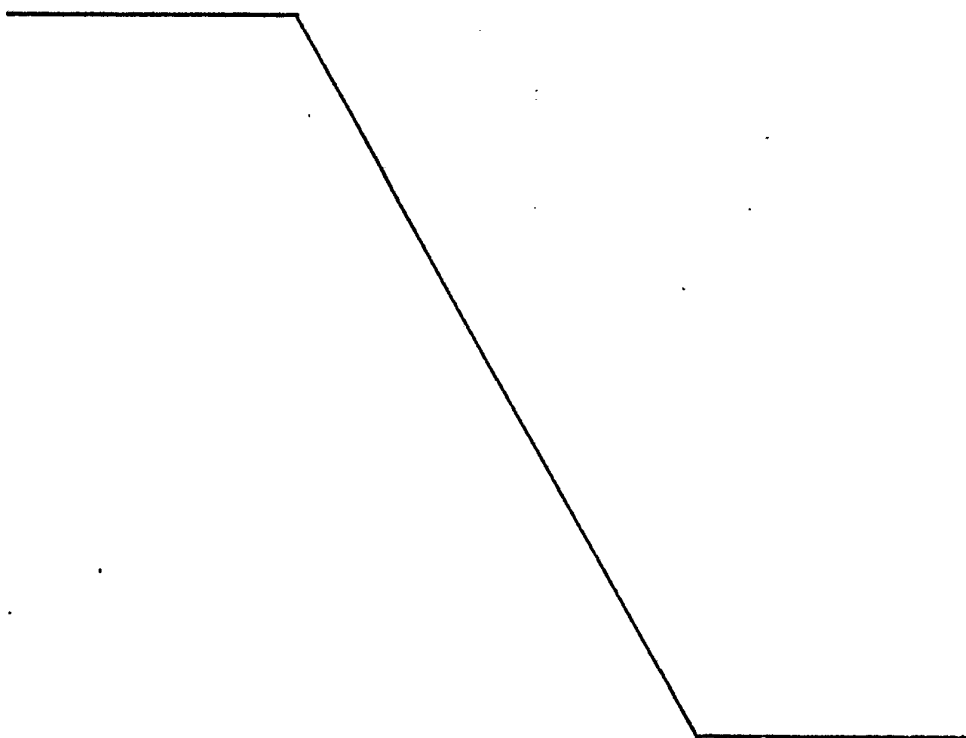


Tabla 1

<u>Compues</u> <u>to No.</u>	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>			
		<u>Hierba comesti</u> <u>ble de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas en</u> <u>general</u>
1	100	10	1	1	9
	50	10	1	1	9
1'	100	10	1	1	9
	50	10	1	1	9
2	100	10	1	1	9
	50	10	1	1	8
3	100	10	1	1	9
	50	10	1	1	8
4	100	10	1	1	9
	50	10	1	1	6
5	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	8
6	100	10	1	1	9
	50	10	1	1	9
7	100	10	1	1	9
	50	10	1	1	6
8	100	10	1	1	7
	50	10	1	1	7
9	100	10	1	1	9
	50	10	1	1	6

Tabla 1 (cont.)

Grado de inhibición del crecimiento

<u>Compues</u> <u>to No.</u>	<u>Cantidad de</u> <u>ingrediente</u> <u>activo</u> <u>(g/área)</u>	<u>Hierba comesti</u> <u>ble de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas en</u> <u>general</u>
10	100	10	1	1	6
	50	10	1	1	3
11	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	8
12	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
13	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	8
14	100	10	1	1	6
	50	10	1	1	6
15	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	8
16	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	8
17	100	10	2	1	10
	50	10	1	1	7
18	100	10	1	1	9
	50	10	1	1	7
19	100	10	1	1	7
	50	10	1	1	6
20	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10

Tabla 1 (cont.)

<u>Compues</u> <u>to No.</u>	<u>Cantidad de</u> <u>ingrediente</u> <u>activo</u> (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>			
		<u>Hierba comesti</u> <u>ble de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas en</u> <u>general</u>
21	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
22	100	6	1	1	4
	50	5	1	1	4
23	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
24	100	8	1	1	3
	50	8	1	1	3
25	100	10	1	1	5
	50	9	1	1	5
26	100	10	1	1	6
	50	9	1	1	6
27	100	10	1	1	6
	50	10	1	1	6
28	100	9	1	1	5
	50	4	1	1	5
29	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	9
30	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
31	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	9

Tabla 1 (cont.)

Grado de inhibición del crecimiento

<u>Compuesto No.</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (g/área)	<u>Hierba comestible de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas en general</u>
32	100	10	1	1	7
	50	10	1	1	5
33	100	10	1	1	4
	50	10	1	1	4
35	100	10	1	1	5
	50	10	1	1	5
36	100	10	1	1	5
	50	10	1	1	5
37	100	10	1	1	5
	50	10	1	1	5
39	100	5	1	1	3
	50	4	1	1	3
40	100	10	1	1	5
	50	10	1	1	5
41	100	7	1	1	4
	50	7	1	1	3
44	100	5	1	1	4
	50	4	1	1	4
45	100	8	1	1	5
	50	8	1	1	5
46	100	10	1	1	5
	50	10	1	1	5

Tabla 1 (cont.)

Grado de inhibición del crecimiento

<u>Compues</u> <u>to No.</u>	<u>Cantidad de</u> <u>ingrediente</u> <u>activo</u> (g/área)	<u>Hierba comesti</u> <u>ble de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas en</u> <u>general</u>
47	100	10	1	1	5
	50	7	1	1	5
48	100	10	1	1	6
	50	10	1	1	5
50	100	10	1	1	5
	50	10	1	1	5
52	100	10	1	1	7
	50	10	1	1	6
53	100	10	1	1	5
	50	10	1	1	4
54	100	10	1	1	7
	50	10	1	1	5
55	100	10	1	1	7
	50	10	1	1	7
56	100	10	1	1	5
	50	9	1	1	5
57	100	10	1	1	7
	50	10	1	1	5
58	100	10	1	1	3
	50	8	1	1	3
66	100	10	1	1	7
	50	10	1	1	6

EJEMPLO 2 DE ENSAYO

- Se dispuso tierra en una serie de macetas de 1/10.000 área (1/100 m²) cada una para proporcionar un estado de secano y se sembraron cantidades predeterminadas de semillas de hierba comestible de corral y de soja y se recubrieron con tierra hasta un espesor de aproximadamente 1 cm. Cuando la hierba comestible de corral alcanzó un desarrollo de dos hojas, se aplicó al follaje, en una cantidad predeterminada, una dispersión acuosa (concentración 1000 ppm) de cada uno de los compuestos herbicidas indicados en la siguiente Tabla 2. Veinte días después del tratamiento con el producto químico, se valoró visualmente el crecimiento de la hierba de corral y de la soja y el grado de inhibición del crecimiento se valoró con la misma escala del Ejemplo 1 de Ensayo. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente Tabla 2. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

Tabla 2

<u>Compuesto No.</u>	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
	<u>Hierba comestible de corral</u>	<u>Soja</u>
1	10	1
1'	10	1
2	10	1
3	10	1
4	10	1
5	10	1
6	10	1

Tabla 2 (cont.)

<u>Compuesto No.</u>	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
	<u>Hierba comestible de corral</u>	<u>Soja</u>
7	10	2
8	10	1
9	10	2
10	10	1
14	10	1
16	10	1
17	10	1
18	10	2
19	10	1
20	10	2
21	10	1
22	6	1
23	10	1
24	10	1
25	7	1
26	10	1
27	10	1
28	10	1
29	10	1
30	10	1
31	10	1
32	10	1
33	10	1
34	6	1
35	10	1

Tabla 2 (cont.)

<u>Compuesto No.</u>	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
	<u>Hierba comestible de corral</u>	<u>Soja</u>
36	10	1
37	10	1
38	5	1
39	9	1
40	10	1
41	10	1
44	10	1
45	10	1
46	10	1
47	10	1
51	7	1
52	10	1
53	10	1
54	10	1
55	10	1
56	10	1
57	10	1
58	10	1
60	10	2
63	6	2
64	6	2
<u>Comparación</u>		
Sal dimetilamínica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético	2	10
Eter de 2,4-dicloro-4'-nitrodifenilo	6	5
Eter de 2,4-dicloro-3'-carmetoxi-4'-nitrodifenilo	7	5

EJEMPLO 3 DE ENSAYO

- Se dispuso tierra en una serie de macetas de 1/10.000 área (1/100 m²) y se saturó totalmente con agua. Se sembró una cantidad predeterminada de semillas secadas al aire de hierba de corral y se recubrió ligeramente con tierra. Cuando la hierba de corral germinó por encima de la tierra, se dispuso agua en la maceta hasta una profundidad de 3 cm para proporcionar un estado de anegado y se vertió en la maceta una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos herbicidas indicados en la Tabla 3. Veinte días después del tratamiento con la dispersión, se arrancaron las hierbas de corral supervivientes de la maceta, se secaron al aire y se pesaron. Se calculó el porcentaje de la cantidad de hierbas supervivientes basado en la maceta no tratada y se determinó el grado de crecimiento. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 3. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

Tabla 3

<u>Compuesto No.</u>	<u>Grado de crecimiento (%)</u>	
	<u>Cantidad de ingrediente activo (g/área)</u>	
	<u>40</u>	<u>20</u>
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0

Tabla 3 (cont.)

<u>Compuesto No.</u>	<u>Grado de crecimiento (%)</u>	
	<u>Cantidad de ingrediente activo (g/área)</u>	
	<u>40</u>	<u>20</u>
7	0	0
8	0	0
9	0	0
10	0	0
16	0	0
17	0	0
19	0	0
21	0	0
23	0	0
29	0	0
30	0	0
31	0	0
32	0	0
33	0	0
36	0	0
37	0	0
46	0	0
60	0	0
63	8	6
64	8	15
65	0	11
66	0	0

EJEMPLO 4 DE ENSAYO

Se dispuso tierra en una serie de macetas de 1/900 área (1/9 m²) para proporcionar un estado de secano. Se sembró en la maceta una cantidad predeterminada de semillas de cada uno de los cultivos indicados en la siguiente Tabla 4 y se recubrió con tierra que contenía semillas de varias hierbas como se indica en la siguiente Tabla 4 hasta un espesor de unos 2 cm. Tres días después del sembrado, se pulverizó una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos herbicidas indicados en la siguiente Tabla 4 con una cantidad de ingrediente activo de 20 g/área. Veinte días después de la pulverización, se valoraron visualmente el crecimiento de los cultivos y de las hierbas y el grado de inhibición del crecimiento se indica con la misma escala que en el Ejemplo 1 de Ensayo. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente Tabla 4. - - - - -

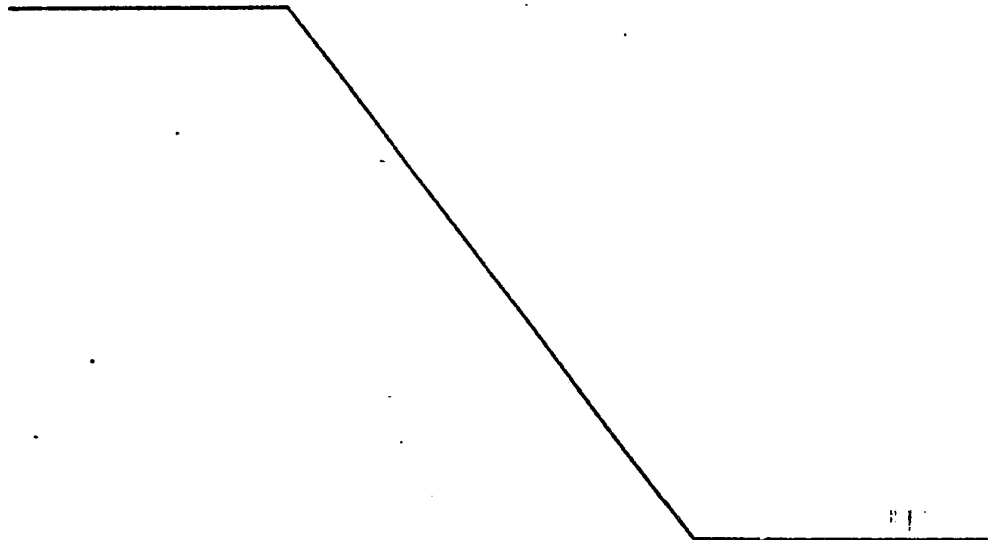


Tabla 4

Grado de inhibición del crecimiento

Com- pues to Nº	Habi cháue So la já roia	Cebada "two- -rowed"	Tri hue go te	Ca- ca- hue te	Maíz	Algo Gira sol dón	Re- mo- le- cha ga	Be- ren je- na	Espi naca	Ber za	Rá ba no	Za- na- ho- te ria	Bar da na	Pe pi no	Hierba me stible de corral	Hierba "crab" ancha	Hierba rral
1	1	9	10	1	9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
2	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
3	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
4	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
5	1	10	10	1	9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
6	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
7	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
8	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
9	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
10	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
17	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
19	1	7	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
23	1	9	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
31	1	6	8	1	7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
32	1	6	10	1	8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
60	1	4	4	1	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	9	9
63	1	6	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
66	1	3	7	1	6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10

EJEMPLO 5 DE ENSAYO

- Se realizó el mismo ensayo que en el Ejemplo 4 de Ensayo excepto que se pulverizó sobre cada uno de los cultivos una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos herbicidas indicados en la siguiente Tabla 5 en la etapa de brotado, en una cantidad de ingrediente activo de 20 g/área. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente Tabla 5.
- 5.

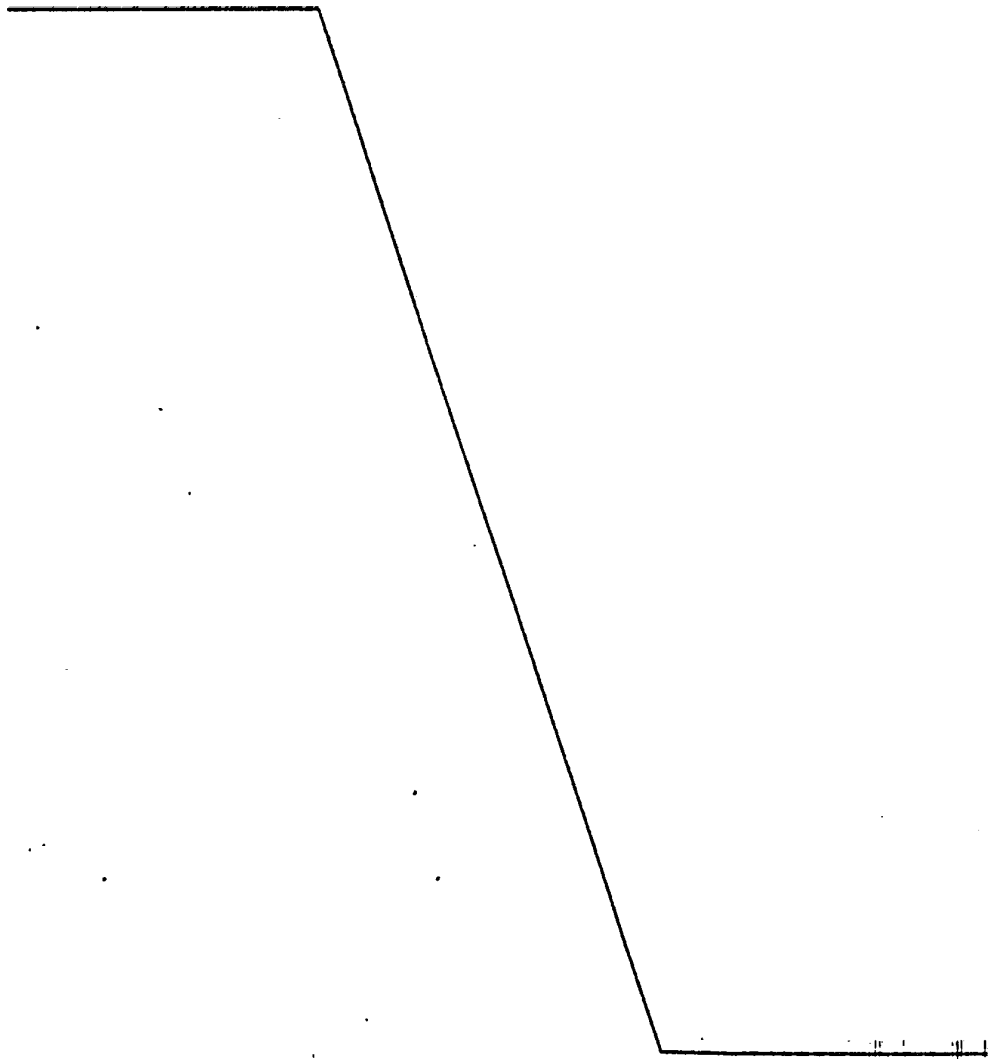


Tabla 5

Grado de inhibición del crecimiento

<u>Com- pues- to No</u>	<u>Soja</u>	<u>Habichue la roja</u>	<u>Cebada "two- -rowed"</u>	<u>Tri Go</u>	<u>Cacahue te</u>	<u>Maíz</u>	<u>Al- go- dón</u>	<u>Gi- ra sol</u>	<u>Lino</u>	<u>Remo- lacha</u>	<u>Za- na- loria</u>	<u>Bar da- na</u>	<u>Pe PI no</u>	<u>Hierba co mestible de corral</u>	<u>Hierba "crab" ancha</u>	<u>Hierba de co- rral</u>
1	1	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	3	2	10	10	10
2	1	2	10	10	1	10	1	1	2	1	1	1	2	10	10	10
3	1	2	10	10	1	10	1	1	2	1	1	1	1	10	10	10
4	3	2	10	10	1	10	1	5	3	1	1	1	3	10	10	10
5	1	1	10	10	1	10	2	2	3	1	1	2	1	10	10	10
19	3	3	10	10	1	10	1	1	3	1	1	2	1	10	10	10
31	1	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
32	1	1	10	10	1	10	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
60	1	1	9	10	1	10	1	1	2	1	1	2	1	10	10	10
63	4	1	10	10	1	10	1	3	2	1	1	1	1	10	10	10

EJEMPLO 6 DE ENSAYO

En un campo de algodón y cacahuets se utilizó como zona de ensayo un área de unos 50 m² y el ensayo se realizó utilizando cantidades variables de cada uno de los compuestos herbicidas indicados en la siguiente Tabla 6. En cada zona de ensayo se hicieron crecer cultivos durante 60 días después del sembrado y crecieron hierbas gramíneas tales como hierba "crab" ancha, hierba de corral y hierba "pigeon", como hierbas principales, hasta una altura de 20 a 30 cm. Crecían también hierbas de hojas anchas tales como "pale smartweeds" y "beggar-ticks". - - - - -

Se diluyeron 25 g, 50 g ó 75 g de un concentrado emulsionable al 20% según la formulación del anterior Ejemplo 1 de Formulación con 5 litros de agua y cada una de las composiciones se pulverizó sobre las plantas desde encima. En la zona en que se aplicó la composición que contenía el compuesto preparado y utilizado según la presente invención se observó el desplome de las hierbas cerca del suelo y de las partes nodulares unos 7 días después de la pulverización y las hierbas empezaron a caer y a amarillearse totalmente. El quinceavo día todas las hierbas se habían marchitado y muerto. Sin embargo, no se observó fitotoxicidad contra las plantas de algodón ni de cacahuets. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 6. Los grados de valoración de la Tabla 6 son de la misma escala que en el Ejemplo 1 de Ensayo. - - - - -

Tabla 6

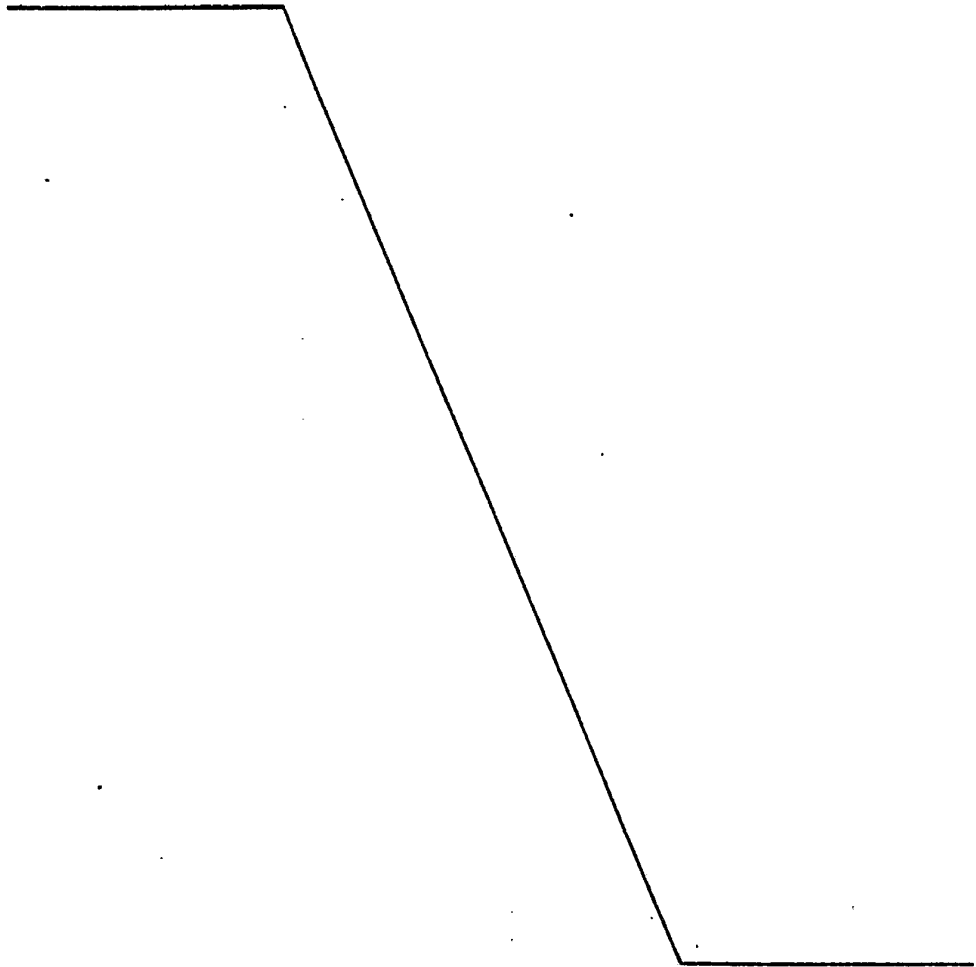
Grado de inhibición del crecimiento

Compuesto Nº	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento					
		Algodón	Cacahuete	Hierba "crab" ancha	Hierba de corral	Hierba "pigeon"	"Pale smartweeds" "Beggar- ticks"
5 (inversión)	30	1	1	10	10	10	2
	20	1	1	10	10	10	1
	10	1	1	10	10	10	1
alfa-7-(4-clo- rofenoxi)fenoxi/ propionato de etilo (comparación)	30	1	1	8	7	8	1
	20	1	1	6	7	7	1
	10	1	1	3	4	4	1

Si bien la invención se ha descrito en detalle y con referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente para los entendidos en la técnica que pueden realizarse varios cambios y modificaciones sin salir de su espíritu y alcance. - - - - -

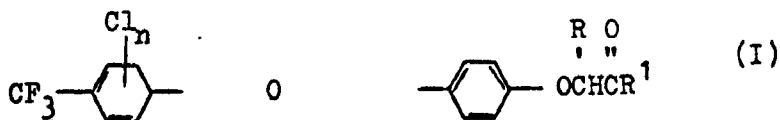
5.

A los efectos consiguientes, se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de derivados de ácido carboxílico útiles como herbicidas, de la fórmula general (I): - - - - -



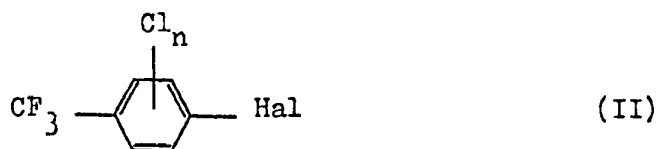
- 5. en que R es un grupo (C₁-C₆)alquilo de cadena recta o ramificada; R¹ es un grupo hidroxilo; un grupo (C₁-C₉)alcoxi cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno; grupos hidroxilo;
- 10. grupos trifluometilo, grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo (C₁-C₄)alcoxi-(C₁-C₄)alcoxi cada una de cuyas porciones alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno;
- 15. grupos hidroxilo, grupos trifluometilo, grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada;
- 20. un grupo alquiltio que contiene una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo (C₂-C₄)alquenilo; un

- grupo (C₂-C₄)alquinoxiloxi; un grupo (C₃-C₆)cicloalcoxi cuya porción cicloalquilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxil, grupos trifluometilo, grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo fenoxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxil, grupos trifluometilo, grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo feniltio cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxil, grupos trifluometilo, grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo benciloxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxil, grupos trifluometilo, grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo amino; un grupo mono-(C₁-C₄)alquilamino cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y puede estar substituida con uno o más grupos hidroxil o grupos carboxil en
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

- que el grupo carboxi puede ser en forma de un grupo carboxi libre de la fórmula -COOH , una sal de un grupo carboxi de la fórmula -COOM o un éster de un grupo carboxi de la fórmula $\text{-COO-(C}_1\text{-C}_4\text{)}$ alquilo cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo di-($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilamino cuyas porciones alquilo pueden ser de cadena recta o ramificada; un grupo bencilamino cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada;
5. un grupo hidracino; un grupo N',N'-di-($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilhidracino cuyas porciones alquilo pueden ser de cadena recta o ramificada; un grupo anilino cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada;
10. un grupo N-($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquil-N-(fenil)amino cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada;
15. un grupo N-($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquil-N-(fenil)amino cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada;
20. un grupo N-($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquil-N-(fenil)amino cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada;
25. un grupo N-($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquil-N-(fenil)amino cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxí, grupos trifluometilo, grupos ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcoxi que contienen una porción ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo de cadena recta o ramificada;

5. xi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo carbamoilamino cuya posición N' puede estar substituida con uno o más grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo N-(halofenil)carbamoilamino cuya posición N' puede estar substituida con uno o más grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada o grupos alcóxi que contienen una porción (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un
10. grupo (C₁-C₆)acilamino; un grupo N-(halofenil)-N-(C₁-C₆)acilamino; un grupo amino substituido con un grupo heterocíclico cuya porción heterocíclica puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta
15. o ramificada; un grupo amino cíclico; un grupo -O-M, en que M es un catión, o un átomo de halógeno; y n es cero ó 1; - - - - -

caracterizado porque comprende condensar primero un p-halo-
alfa,alfa,alfa-trifluotolueno que tiene la fórmula (II): -



20. en que Hal es un átomo de halógeno y n es como se ha definido anteriormente, - - - - -

y un fenol p-substituido que tiene la fórmula (III): - - - - -

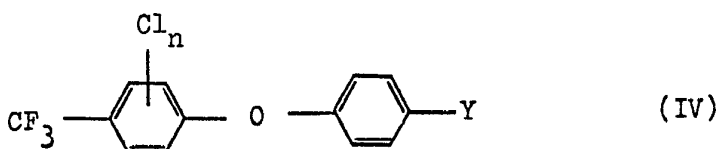


en que Y es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o

un grupo $-\overset{\text{R O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}\overset{\text{R}^3}{\text{C}}\text{R}^3$ en que R es como se ha definido anteriormente y R^3 es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 9 átomos de carbono o un grupo amino, -----

5.

en presencia de un material alcalino para formar un éter de difenilo 4-trifluometil-4'-substituido que tiene la fórmula (IV): -----



10.

en que Y y n son como se ha definido anteriormente -----

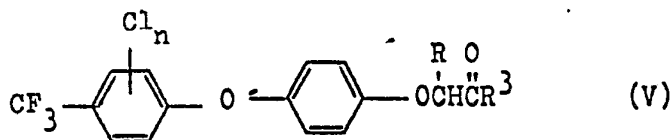
y, cuando Y es distinto de un grupo $-\overset{\text{R O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}\overset{\text{R}^3}{\text{C}}\text{R}^3$, condensar el éter de difenilo 4-trifluometil-4'-substituido que tiene la fórmula (IV) y un ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo que tiene la fórmula (VI): -----

15.



en que R, R³ y Hal son como se ha definido anteriormente, -----

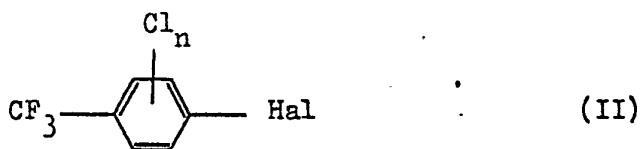
en presencia de un material alcalino, para formar con ello un compuesto que tiene la fórmula (V): -----



5. en que R, R³ y n son como se ha definido anteriormente, -----

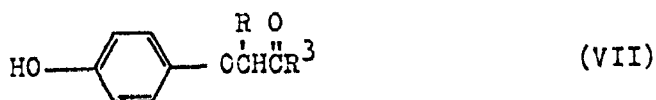
y, si es necesario, convertir la porción R³ del compuesto de la fórmula (V) en R¹, siendo R¹ como se ha definido anteriormente. -----

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende condensar un p-halo-alfa,alfa, alfa-trifluotolueno que tiene la fórmula general (II): --



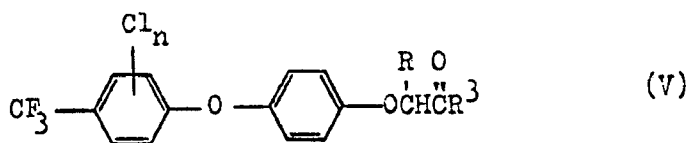
en que Hal y n son como se ha definido anteriormente, -----

15. con un ácido p-hidroxifenoxialcanocarboxílico o un derivado del mismo que tiene la fórmula (VII): -----



en que R y R³ son como se ha definido anteriormente, -----

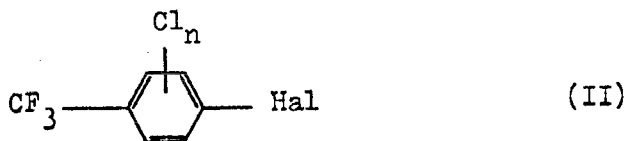
en presencia de un material alcalino para formar un compuesto que tiene la fórmula (V): -----



5. en que R, R³ y n son como se ha definido anteriormente, -----

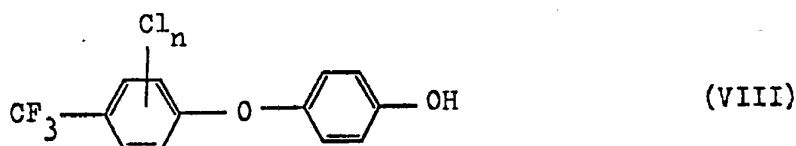
y, si es necesario, convertir la porción R³ del compuesto de la fórmula (V) en R¹, siendo R¹ como se ha definido anteriormente. -----

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende condensar un p-halo-alfa, alfa, alfa-trifluotolueno que tiene la fórmula (II): -----



en que Hal y n son como se ha definido anteriormente, -----

con hidroquinona en presencia de un material alcalino para formar un éter de 4-trifluometil-4'-hidroxidifenilo que tiene la fórmula (VIII): - - - - -



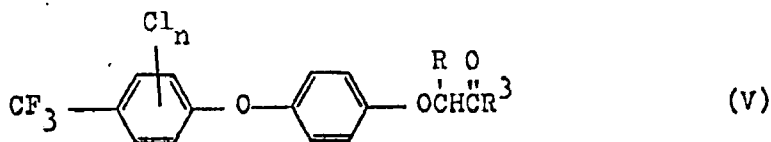
en que n es como se ha definido anteriormente, - -

5. condensar además el compuesto de la fórmula (VIII) con un ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo que tiene la fórmula (VI): - - - - -



en que Hal y R³ son como se ha definido anteriormente, - - - - -

10. en presencia de un material alcalino para formar un compuesto que tiene la fórmula (V): - - - - -

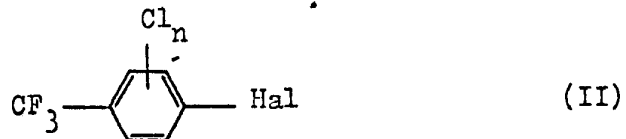


en que R, R³ y n son como se ha definido anteriormente, - - - - -

y, si es necesario, convertir la porción R³ del compuesto

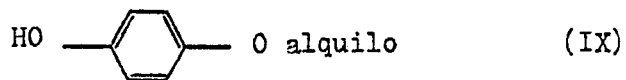
de la fórmula (V) en R¹, siendo R¹ como se ha definido anteriormente. -----

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende condensar un p-halo-alfa,alfa, alfa-trifluotolueno que tiene la fórmula (II): -----
5.



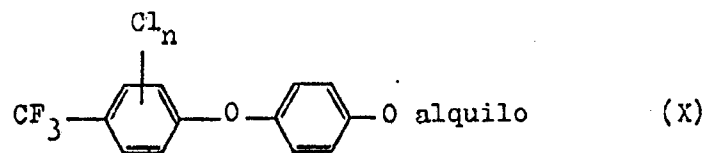
en que Hal y n son como se ha definido anteriormente, -----

con un monoalquiléter de hidroquinona que tiene la fórmula (IX): -----



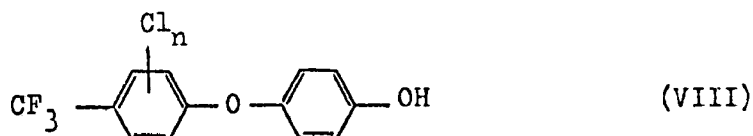
10. en que "alquilo" representa un grupo alquilo, --

en presencia de un material alcalino para formar un éter de 4-trifluometil-4'-alcoxidifenilo que tiene la fórmula (X):-



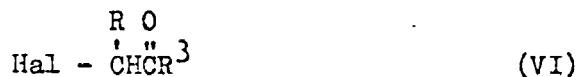
en que "alquilo" y n son como se ha definido anteriormente, -----

desalquilizar el éter de 4-trifluometil-4'-alcoxidifenilo que tiene la fórmula (X) para formar un éter de 4-trifluometil-4'-hidroxidifenilo que tiene la fórmula (VIII): - - - -



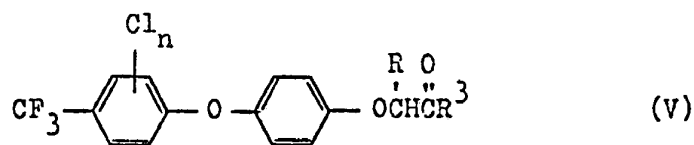
en que n es como se ha definido anteriormente, -

5. condensar el compuesto que tiene la fórmula (VIII) con un ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo que tiene la fórmula (VI): - - - - -



en que R y R³ son como se ha definido anteriormente, - - - - -

10. en presencia de un material alcalino para formar un compuesto que tiene la fórmula (V): - - - - -



en que R, R³ y n son como se ha definido anteriormente, - - - - -

y, si es necesario, convertir la porción R³ del compuesto de

la fórmula (V) en R¹, siendo R¹ como se ha definido anteriormente. -----

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material alcalino de las condensaciones primera y segunda es un hidróxido de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino. -----

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha primera condensación se realiza a una temperatura de por lo menos unos 100°C durante unas 1-20 horas. -----

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha segunda condensación se realiza a una temperatura de unos 40 a 120°C durante unas 0,5 a 10 horas. -----

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha primera condensación se realiza en presencia de un disolvente polar aprótico. -----

20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha segunda condensación se realiza en presencia de un disolvente cetónico. -----

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Y es un grupo alcoxi y porque incluye desalquilizar la porción alquilo de dicho grupo alcoxi a una

temperatura de unos 150 a 200°C durante unas 5-10 horas utilizando hidrocloreuro de piridina como agente desalquilizante antes de la condensación con el ácido alfa-haloalcanocarboxílico o su derivado que tiene la fórmula (VI). - - - - -

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Y es un grupo alcoxi y porque incluye desalquilizar la porción alquilo de dicho grupo alcoxi en presencia de un disolvente ácido graso inferior a una temperatura próxima al punto de ebullición de dicho disolvente durante unas 5-10 horas utilizando un ácido hidrohálico como agente desalquilizante antes de la condensación con el ácido alfa-haloalcanocarboxílico o su derivado que tiene la fórmula (VI). - - - - -
10. 12.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE ACIDO CARBOXILICO UTILES COMO HERBICIDAS". - - - - -

15. 13.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE ACIDO CARBOXILICO UTILES COMO HERBICIDAS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de setenta y una hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 15 ENE 1977
P.A. M.CURELL SUÑOL

Curell