



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 456.653	(19) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 1 MAR. 1977	

PATENTE DE INVENCIÓN

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 118676/1974 29556/1975	17 Octubre 1974 13 Marzo 1975	Japón Japón

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D//A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 441.848
--------------------------	--	---

(64) TITULO DE LA INVENCIÓN

"Procedimiento para preparar ácidos carboxílicos y sus derivados"

(71) SOLICITANTE (S)

ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

(72) INVENTOR (ES)

Ryohei Takahashi, Kanichi Fujikawa, Isao Yokomichi, Yasushiro Tsujii y Nobuyuki Sakashita

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

I-3-17295C (division.) Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el presente tenido de la Memoria adjunta. SE COME PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUN 1978

nº. 456.653

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

por VEINTE años

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 preparar ácidos carboxílicos y sus derivados", con prioridad de las solicitudes japonesas nos. 118676/1974 y 29556/1975 de fechas 17 Octubre 1974 y 13 Marzo 1975, respectivamente. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. CAMPO DE LA INVENCION

5. 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 se refiere a un procedimiento para preparar 10. ácidos carboxílicos y sus derivados. - - - - -

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 un uso muy extendido. Sin embargo, dado que los ácidos fenoxialcanocarboxílicos tienen sólo una ligera actividad sobre las hierbas gramíneas, que son hierbas perjudiciales que se hallan comúnmente, 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 pro-

puestos recientemente en la solicitud de patente alemana P 2223894/1972 presentan cierto grado de mejora de selectividad, pero sufren del defecto de que su actividad herbicida no es suficiente. - - - - -

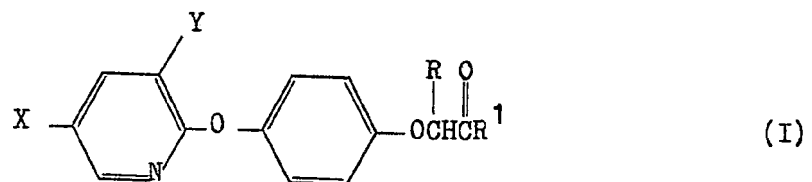
5.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un procedimiento para producir ácidos alfa-4-(5-monosustituido ó 3,5-disustituido-piridil-2-oxi)fenoxi7alcanocarboxílicos y derivados de los mismos representados por la fórmula general

10.

(I): - - - - -



15.

en que X es un átomo de halógeno; Y es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo metilo; R es un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₆)alquilo de cadena recta o ramificada; y R¹ es un grupo hidroxilo; un grupo (C₁-C₉)alcoxi cuya mitad alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y puede estar sustituida con uno o más átomos de halógeno o grupos hidroxilo; un grupo -(OC₂H₄)_n-O-(C₁-C₄)alquilo cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y n es un entero de 1 a 5; un grupo (C₁-C₄)alquiltio cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un gru

20.

- po (C₂-C₄)alqueniloxi; un grupo ciclohexiloxi cuya porción ciclohexilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo fenoxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo;
5. un grupo feniltío cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo benciloxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo amino que puede estar substituido con uno o
10. más grupos (C₁-C₄)alquilo cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y puede estar substituida con un grupo hidroxilo; un grupo mono-(C₁-C₄)alquilamino cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y estar substituida con un grupo -COOR⁴ en que R⁴ es un átomo de hidrógeno, un catión o un grupo (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o
15. ramificada; un grupo anilino cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo bencilamino; un grupo amino substituido con un grupo heterocíclico cuya porción heterocíclica puede estar
20. substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo morfolino; un grupo piperidino; un grupo -OM en que M es un catión; o un átomo de halógeno. - - - - -

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

- El compuesto de la fórmula (I) preparado y utilizado según esta invención y útil como herbicida (denominado
- 25.

a continuación "compuesto herbicida") contiene una estructura de ácido fenoxialcanocarboxílico 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). 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 los compuestos herbicidas conocidos. 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. Por otra parte, dado que el compuesto sólo afecta en pequeño 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, desplomado

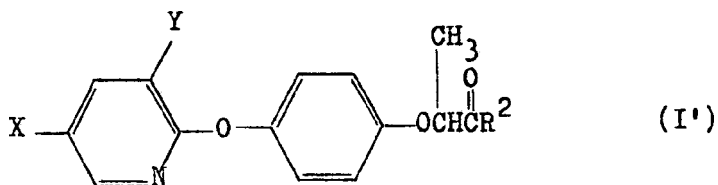
me y muerte de la planta. Por ello, incluso cuando se aplica sólo a una parte muy limitada de la estructura de la planta, el compuesto presenta una fuerte actividad herbicida y las hierbas que han crecido considerablemente se marchitan y mueren debido a la actividad del compuesto preparado y utilizado según esta invención. - - - - -

En las definiciones con respecto a la fórmula (I) que representa 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 alquilo de cadena recta o ramificada adecuados incluyen grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo, prefiriéndose un grupo metilo o un grupo etilo, y los grupos 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 heterocíclico", tal como se utiliza aquí significa grupos tales como piridilo o triazolilo, cuya porción piridilo o triazolilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo. 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 gru

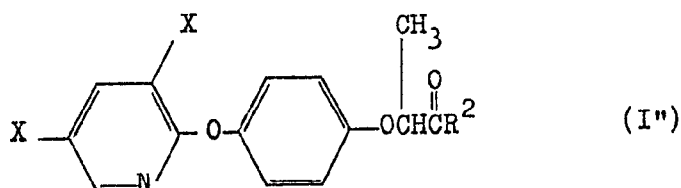
po etilo, o un grupo (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramifi-
cada substituido con, por ejemplo, un grupo hidroxilo. - - - -

- Los ejemplos adecuados de los derivados del ácido
alfa- $\sqrt{4}$ -(5-monosubstituido ó 3,5-disubstituido-piridil-2-
5. oxi)fenoxi $\sqrt{7}$ alcanocarboxílico indicado anteriormente, distin-
tos de los anteriores, incluyen, por ejemplo, un anhídrido
de ácido del ácido alcanocarboxílico, por ejemplo anhídrido
alfa- $\sqrt{4}$ -(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi $\sqrt{7}$ propiónico, un po-
liéster formado entre el ácido alcanocarboxílico y un poliol
10. tal como etilenglicol, etc., por ejemplo éster de di- $\sqrt{\text{alfa-}}$
 $\sqrt{4}$ -(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi $\sqrt{7}$ ácido propiónico $\sqrt{7}$ de
dietilenglicol, y similares. - - - - -

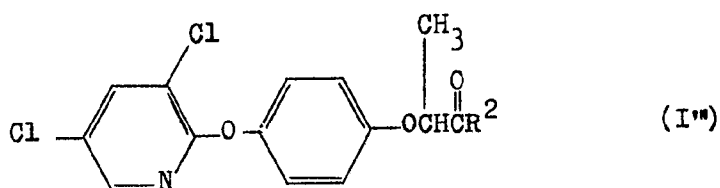
- El compuesto herbicida de la fórmula (I) puede
utilizarse comercialmente como ingrediente activo de compo-
15. siciones herbicidas, como se verá de los Ejemplos de Ensayo
dados posteriormente. De los compuestos herbicidas prepara-
dos y utilizados según la invención, los representados por
la siguiente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



son preferidos, los representados por la siguiente fórmula
(I''): - - - - -



son más preferidos y los representados por la siguiente fórmula (I'''): -----

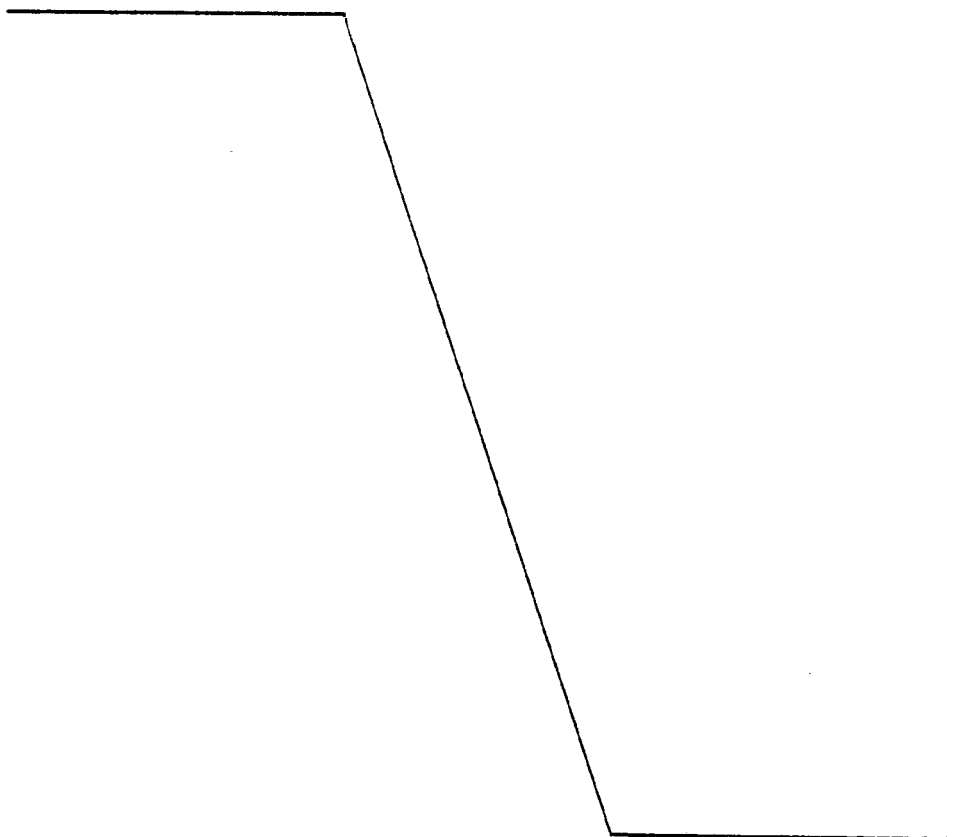


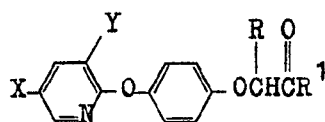
son especialmente preferidos. -----

- En las anteriores fórmulas (I'), (I'') y (I''') X es
5. un átomo de halógeno; Y es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo metilo; y R² es un grupo hidroxilo, un grupo (C₁-C₉)alcoxi cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo -(OC₂H₄)_n-O-(C₁-C₄)alquilo cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y n es un entero de 1 a 5; un grupo (C₁-C₄)alquiltio cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo (C₂-C₄)alquenilo; un grupo ciclohexilo cuya porción ciclohexilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo bencilo cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo amino que puede estar substituido con uno o más grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo -NHCH₂COOR⁴ en que R⁴ es un átomo de hi-
 - 10.
 - 15.

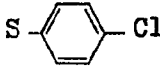
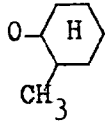
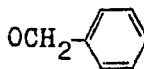
- drógeno, un catión o un grupo (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo anilino cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo amino substituido con un grupo heterocíclico, prefiriéndose un grupo piridilo o un grupo triazolilo, cuya porción heterocíclica puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo morfolino; un grupo piperidino; o un grupo -OM en que M es un catión. - -
- 5.

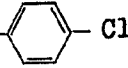
- Se dan a continuación ejemplos típicos de los compuestos de la fórmula (I). - - - - -
- 10.

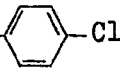










Compuesto Nº	X	Y	R	R ¹	Propiedades	
					Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
1	Cl	H	CH ₃	OH	103-104	--
2	Br	H	CH ₃	OH	135-139	--
3	Cl	Cl	CH ₃	OH	100-103	--
4	Br	Br	CH ₃	OH	68- 70	--
5	Cl	Cl	CH ₃	ONa	104-110	--
6	Cl	Cl	CH ₃	ONH ₄	--	--
7	Cl	Cl	CH ₃	ONH ₂ (CH ₃) ₂	--	--
8	Br	Br	CH ₃	ONa	45- 50	--
9	Cl	H	CH ₃	OCH ₃	88- 90	--
10	Cl	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	--	165-166/3 mmHg
11	Cl	H	CH ₃	O-n-C ₃ H ₇	--	175-178/3 mmHg
12	Cl	H	CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	--	205-207/5 mmHg
13	Cl	H	CH ₃		--	205-210/4 mmHg
14	Cl	H	CH ₃	OCH ₂ -	--	217-220/3 mmHg
15	Cl	H	CH ₃	SC ₂ H ₅	--	185-187/3 mmHg

Compuesto Nº	X	Y	R	R ¹	Propiedades	
					Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
16	Cl	H	CH ₃	S- 	--	230-235/4 mmHg
17	Cl	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	--	165-170/3 mmHg
18	Cl	H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	--	189-190/3 mmHg
19	Cl	H	n-C ₄ H ₉	OCH ₃	--	165-167/4 mmHg
20	Br	H	CH ₃	OCH ₃	--	198-200/2 mmHg
21	Br	H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	--	202-205/1 mmHg
22	I	H	CH ₃	OCH ₃	--	221-224/1 mmHg
23	I	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	--	199-203/1,5 mmHg
24	Cl	Cl	CH ₃	OCH ₃	82-84	189-193/3 mmHg
25	Cl	Cl	CH ₃	OC ₂ H ₅	--	191-193/3 mmHg
26	Cl	Cl	CH ₃	O-n-C ₃ H ₇	--	201-203/2 mmHg
27	Cl	Cl	CH ₃	O-i-C ₃ H ₇	--	198-200/2 mmHg
28	Cl	Cl	CH ₃	O-n-C ₄ H ₉	--	215-217/2 mmHg
29	Cl	Cl	CH ₃	O-sec-C ₄ H ₉	--	220-221/2 mmHg
30	Cl	Cl	CH ₃	O-i-C ₄ H ₉	--	212-214/2 mmHg
31	Cl	Cl	CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	--	205-208/2 mmHg
32	Cl	Cl	CH ₃	O-n-C ₅ H ₁₁	--	222-225/2 mmHg
33	Cl	Cl	CH ₃		--	222-223/2 mmHg
34	Cl	Cl	CH ₃	OCH ₂ - 	--	215-216/2 mmHg

Compuesto Nº	X	Y	R	R ¹	Propiedades	
					Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
35	Cl	Cl	CH ₃	OC ₂ H ₄ O-n-C ₄ H ₉	--	168-170/4 mmHg
36	Cl	Cl	CH ₃	SC ₂ H ₅	--	208-210/2 mmHg
37	Cl	Cl	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	--	205-208/3 mmHg
38	Cl	Cl	n-C ₆ H ₁₃	OC ₂ H ₅	--	239-241/3 mmHg
39	Br	Br	CH ₃	OCH ₃	--	215-220/1 mmHg
40	Br	Br	CH ₃	OC ₂ H ₅	--	225-226/2 mmHg
41	Br	Br	CH ₃	O-n-C ₄ H ₉	--	228-230/2 mmHg
42	Br	Br	CH ₃	O-n-C ₅ H ₁₁	--	242-245/2 mmHg
43	Br	Br	CH ₃	OC ₂ H ₄ O-n-C ₄ H ₉	--	249-250/2 mmHg
44	Br	Br	C ₂ H ₅	OCH ₃	--	223-225/2 mmHg
45	Br	Br	n-C ₃ H ₇	OCH ₃	--	220-221/2 mmHg
46	Br	Br	i-C ₃ H ₇	OCH ₃	--	198-200/2 mmHg
47	Br	Br	n-C ₆ H ₁₃	OC ₂ H ₅	--	242-244/2 mmHg
48	I	I	CH ₃	OCH ₃	--	--
49	I	I	CH ₃	OC ₂ H ₅	85-87	--
50	Cl	Br	CH ₃	OCH ₃	--	201-204/2 mmHg
51	Br	Cl	CH ₃	OC ₂ H ₅	--	205-208/2 mmHg
52	Cl	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	--	190-198/1 mmHg
53	Cl	H	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	--	164/5 mmHg
54	Cl	H	CH ₃	NH-  -Cl	--	195-200/3 mmHg

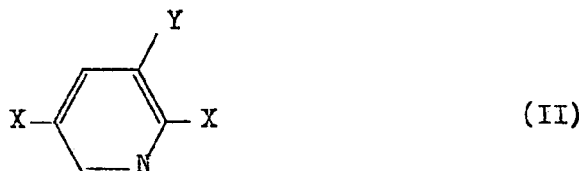
Compuesto Nº	X	Y	R	R ¹	Propiedades	
					Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
55	Cl	Cl	CH ₃	NH ₂	168-170	--
56	Cl	Cl	CH ₃	NH- 	172-175	--
57	Cl	Cl	CH ₃	NH- 	148-150	--
58	Cl	Cl	CH ₃	NH- 	--	255-260/2 mmHg
59	Br	Br	CH ₃	NH- 	--	245-250/2 mmHg
60	Cl	H	CH ₃	Cl	--	--
61	Cl	Cl	CH ₃	Cl	--	--
62	Br	Br	CH ₃	Cl	--	--
63	Cl	Cl	CH ₃	OC ₂ H ₄ Cl	--	--
64	Cl	Cl	CH ₃	OC ₂ H ₄ OH	--	--
65	Cl	Cl	CH ₃	NHC ₂ H ₄ OH	86- 89	--
66	Cl	Cl	CH ₃	N(C ₂ H ₄ OH) ₂	--	--
67	Cl	Cl	CH ₃	NHCH ₂ COOH	132-137	--
68	Cl	Cl	CH ₃	NHCH ₂ COOC ₂ H ₅	110,5-112	--
69	Cl	Cl	CH ₃	NHCH ₂ COONa	--	--
70	Cl	Cl	CH ₃	-N 	115-118	--

Compuesto Nº	X	Y	R	R ¹	Propiedades	
					Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
71	Cl	Cl	CH ₃		--	--
72	Cl	Cl	CH ₃	ONH ₂ (C ₂ H ₄ OH) ₂	--	--
73	Cl	Cl	CH ₃	NHCH ₂ - 	--	--
74	Cl	Cl	CH ₃	(OC ₂ H ₄) ₃ OCH ₃	--	--
75	Cl	H	H	OH	143-147	--
76	Cl	H	H	OC ₂ H ₅	62- 64	--
77	Cl	H	H	O-n-C ₄ H ₉	--	195/3 mmHg
78	Br	H	H	OH	130-132	--
79	Br	H	H	OCH ₃	--	205-207/1 mmHg
80	Cl	Cl	H	OH	178-180	--
81	Cl	Cl	H	OCH ₃	52- 54	--
82	Br	Br	H	OH	242-245	--
83	Br	Br	H	OCH ₃	--	235-238/2 mmHg
84	Br	Br	H	O-n-C ₄ H ₉	--	220-222/2 mmHg
85	Cl	Cl	CH ₃	OCH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃ C ₂ H ₅	--	--

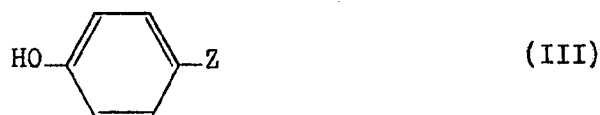
- Otros compuestos, distintos de los anteriormente descritos, tales como un aldehído, una tioamida o una amidi-
na de ácido alfa- $\sqrt{4}$ -(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi/propióni-
co, una sal de adición de ácido clorhídrico en la posición
5. N de un ácido alfa- $\sqrt{4}$ -(5-cloropiridil-2-oxi)fenoxi/propióni-
co, tienen también suficientes efectos herbicidas. - - - -

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

10. Una piridina substituida de la fórmula (II): - -

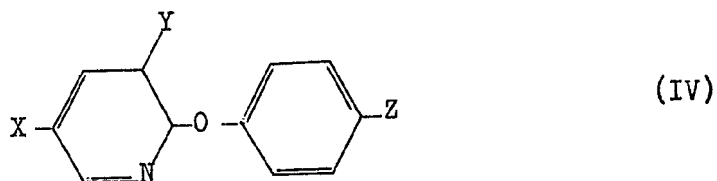


en que X e Y son como se ha definido anteriormente, y un fe-
nol substituido de la fórmula (III): - - - - -



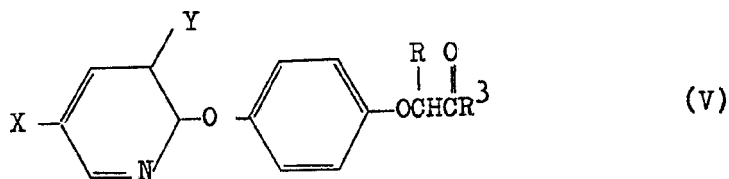
- en que Z es un grupo hidroxilo; un grupo (C₁-C₅)alcoxi cuya
porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada o un
5. grupo $\begin{matrix} R & O \\ | & || \\ -O & CH & CR^3 \end{matrix}$ en que R es como se ha definido anteriormente
y R³ es un grupo hidroxilo; un grupo (C₁-C₉)alcoxi cuya por-
ción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; o un

5. grupo amino, se condensan primero, utilizando, por ejemplo, una cantidad equimolar del compuesto de la fórmula (II) y del compuesto de la fórmula (III), en presencia de un material alcalino en una cantidad molar de aproximadamente 1 a 1,2 veces la del compuesto de la fórmula (III) para formar un piridilfeniléter sustituido de la fórmula (IV): - - - -



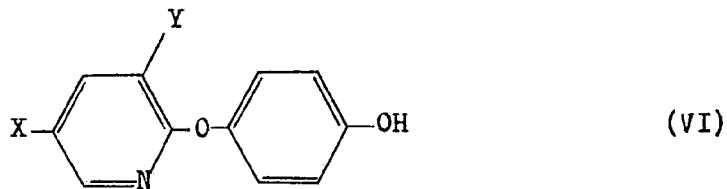
en que X, Y y Z son como se ha definido anteriormente. - -

Cuando Z es un grupo $\begin{matrix} R & O \\ | & || \\ -OCH & CR^3 \end{matrix}$, se obtiene un compuesto deseado de la fórmula (V): - - - - -



10. en que X, Y, R y R³ son como se ha definido anteriormente. Si se desea, el producto resultante de la fórmula (V) puede tratarse por medio de un método convencional para convertir R³ en R¹, a fin de formar con ello el compuesto herbicida de la fórmula (I). - - - - -

15. Cuando Z es un grupo (C₁-C₅)alcoxi o un grupo hidroxilo, el piridil-p-hidroxifeniléter sustituido resultante de la fórmula (VI): - - - - -



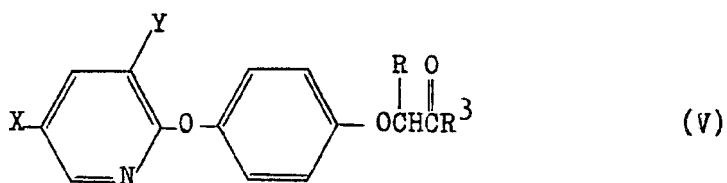
en que X e Y son como se ha definido anteriormente, y un ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo, de la fórmula (VII): - - - - -



5. en que X, R y R³ son como se ha definido anteriormente, se condensan entonces utilizando, por ejemplo, una cantidad equimolar del compuesto de la fórmula (VI) y del compuesto de la fórmula (VII), en presencia de un material alcalino en una cantidad molar de unas 1 a 1,2 veces la del compuesto de la fórmula (VI), con o sin desalquilización previa [es decir, eliminación de la porción alquilo del grupo (C₁-C₅)alcoxi] para formar un compuesto deseado de la fórmula (V) como se ha descrito anteriormente. - - - - -
- 10.

15. El anterior método para la producción de los compuestos de la fórmula (I) o intermedios utilizados en el mismo se describirá ahora con mayor detalle. - - - - -

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



en que X, Y, R y R³ son como se ha definido anteriormente, que comprende condensar una piridina substituida de la fórmula (II): - - - - -



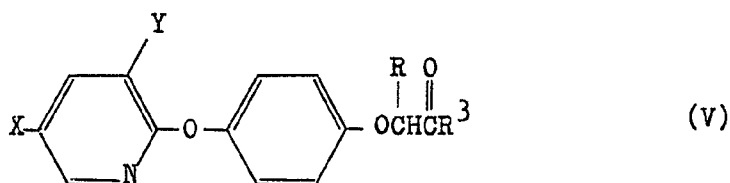
5. en que X e Y son como se ha definido anteriormente, con un ácido p-hidroxifenoxialcanocarboxílico o un derivado del mismo de la fórmula (VIII): - - - - -



10. en que R y R³ son como se ha definido anteriormente, utilizándose el compuesto de la fórmula (II) en una cantidad aproximadamente equimolar de la del compuesto de fórmula (VIII), en presencia de un material alcalino en una cantidad molar de unas 1 a 1,2 veces la del compuesto de la fórmula (VIII) a una temperatura de por lo menos unos 50°C, preferentemente de 70 a 150°C, a una presión de preferentemente la presión atmosférica durante aproximadamente 1 a 20 horas, preferentemente 1 a 10 horas. - - - - -

15.

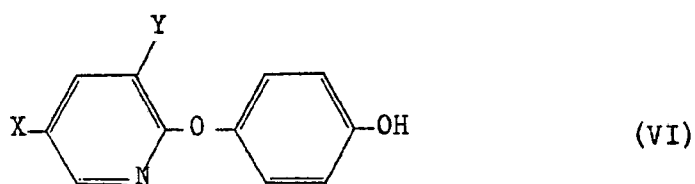
(2) Un método para preparar un compuesto de la fórmula (V):-



en que X, Y, R y R³ son como se ha definido anteriormente, que comprende condensar una piridina substituida de la fórmula (II): - - - - -



5. en que X e Y son como se ha definido anteriormente, con hidroquinona, utilizándose el compuesto de la fórmula (II) en una cantidad aproximadamente equimolar de la de hidroquinona, en presencia de un material alcalino en una cantidad molar de unas 1 a 1,2 veces la de hidroquinona, a una temperatura de por lo menos unos 50°C, preferentemente 70 a 150°C,
10. a una presión de preferentemente la presión atmosférica durante 1 a 20 horas para formar un piridil-p-hidroxifeniléter substituido de la fórmula (VI): - - - - -

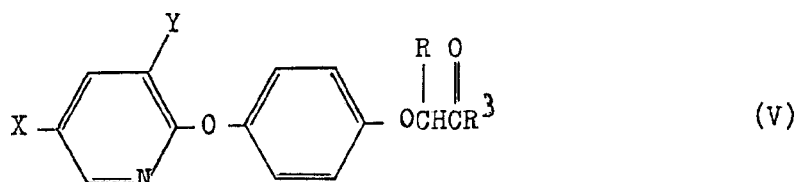


15. en que X e Y son como se ha definido anteriormente, y entonces condensar el compuesto de la fórmula (VI) con un ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo de la fórmula (VII): - - - - -



en que X, R y R³ son como se ha definido anteriormente, utilizándose el compuesto de la fórmula (VI) en una cantidad aproximadamente equimolar de la del compuesto de fórmula (VII), en presencia de un material alcalino en una cantidad molar de unas 1 a 1,2 veces la del compuesto de la fórmula (VI), a una temperatura de unos 40 a unos 120°C, a una presión de preferentemente la presión atmosférica, durante 0,5 a 10 horas. - - - - -

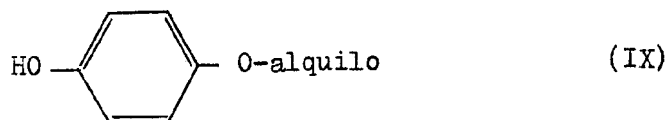
(3) Un método para preparar un compuesto de la fórmula (V):



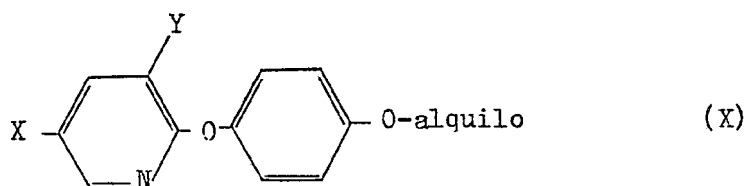
10. en que X, Y, R y R³ son como se ha definido anteriormente, que comprende condensar una piridina sustituida de la fórmula (II): - - - - -



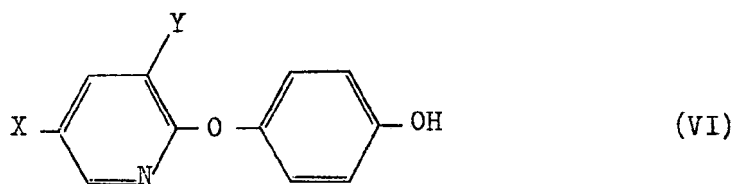
en que X e Y son como se ha definido anteriormente, con un monoalquiléter de hidroquinona de la fórmula (IX): - - - - -



- en que "alquilo" representa un grupo (C₁-C₅)alquilo de cadena recta o ramificada, utilizándose el compuesto de la fórmula (II) en una cantidad aproximadamente equimolar de la del compuesto de la fórmula (IX), en presencia de un material alcalino en una cantidad molar de unas 1 a 1,2 veces la del compuesto de fórmula (IX), a una temperatura de por lo menos unos 50°C, preferentemente 70 a 150°C, a una presión de preferentemente la presión atmosférica durante aproximadamente 1 a 20 horas, preferentemente 1 a 10 horas, para formar un piridil-p-alcoxifeniléter sustituido de la fórmula (X): -
- 5.
- 10.



en que X, Y y "alquilo" son como se ha definido anteriormente, desalquilizar el compuesto de la fórmula (X) para formar un piridil-p-hidroxifeniléter sustituido (VI): - - - - -

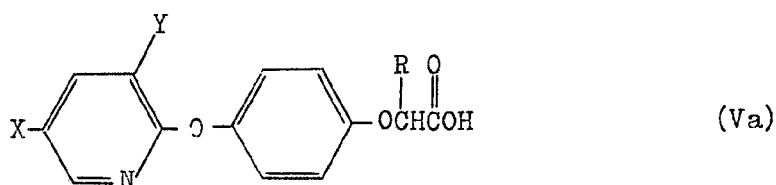


- en que X e Y son como se ha definido anteriormente, y entonces condensar el compuesto de la fórmula (VI) con un ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo de la fórmula (VII): - - - - -
- 15.



5. en que X, R y R³ son como se ha definido anteriormente, utilizándose el compuesto de la fórmula (VI) en una cantidad aproximadamente equimolar de la del compuesto de la fórmula (VII), en presencia de un material alcalino en una cantidad molar de unas 1 a 1,2 veces la del compuesto de fórmula (VI), a una temperatura de aproximadamente 40 a 120°C a una presión de preferentemente la presión atmosférica durante unas 0,5 a 10 horas. - - - - -

10. (4) Un ácido alfa- $\overline{4}$ -(5-monosustituido ó 3,5-disustituido-piridil-2-oxi)fenoxi $\overline{7}$ alcanocarboxílico de la fórmula (Va): - - - - -

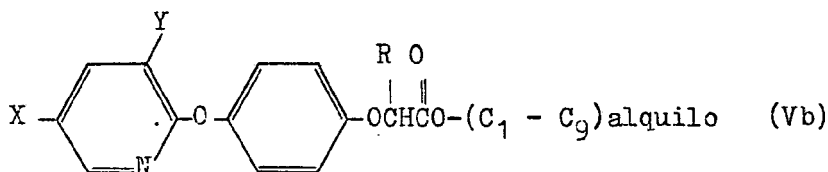


en que X, Y y R son como se ha definido anteriormente \overline{el} compuesto de la fórmula (V) en que R³ es un grupo hidroxil $\overline{7}$, se hace reaccionar con: - - - - -

15. (a) un material alcalino (por ejemplo hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, etc.) para formar una sal; - - - - -

20. (b) un alcohol \overline{por} ejemplo, un (C₁-C₄)alcohol tal como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, etc. $\overline{7}$ para formar un éster; - - - - -

- (c) una amina [por ejemplo una mono- o di-(C₁-C₄)alquilamina tal como metilamina, dietilamina, etc.] para formar una amida; o - - - - -
- (d) un agente halogenante (por ejemplo SOCl₂, PCl₃, PCl₅, POCl₃, etc.) para formar un haluro. - - - - -
5. (5) Un éster de ácido alfa-[4-(5-monosustituido ó 3,5-disustituido-piridil-2-oxi)fenoxi]alcanocarboxílico de la fórmula (Vb): - - - - -

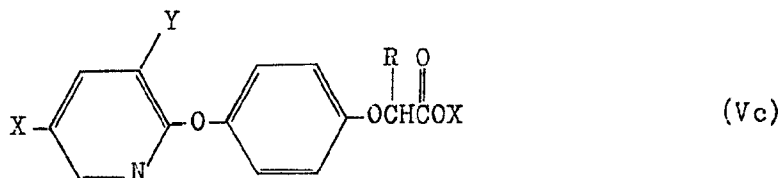


10. en que X, Y y R son como se ha definido anteriormente [el compuesto de la fórmula (V) en que R³ es un grupo (C₁-C₉)alcoxi] o el éster obtenido por el Método (4)-(b) anterior. -
15. (a) se somete a una reacción de intercambio de ésteres (por ejemplo utilizando un alcohol como el descrito en el Método (4)-(b) anterior) en presencia de un catalizador de ácido de Lewis (tal como BF₃, etc.) para formar otro éster; - - - - -
- (b) se hace reaccionar con una amina [por ejemplo, una amina como la descrita en el Método (4)-(c) anterior] para formar una amida; - - - - -
20. (c) se hidroliza (por ejemplo con un ácido o álcali) pa-

ra formar un ácido. - - - - -

(6) Un haluro de alfa- $\overline{4}$ -(5-monosustituido ó 3,5-disustituido-piridil-2-oxi)fenoxi $\overline{7}$ alcanocarbonilo de la fórmula

(Vc): - - - - -



5. en que X, Y y R son como se ha definido anteriormente, obtenido por el Método (4)-(d) anterior se hace reaccionar con:

(a) un alcohol $\overline{[}$ por ejemplo un alcohol como se ha descrito en el Método (4)-(b) anterior $\overline{]}$ para formar un éster; - - - - -

10. (b) una amina $\overline{[}$ por ejemplo, una amina como se ha descrito en el Método (4)-(c) anterior $\overline{]}$ para formar una amida. - - - - -

Los métodos (4) a (6) son métodos convencionales y se describen, por ejemplo, en la publicación de Romeo B.

15. Wagner y Harry D. Zook, Synthetic Organic Chemistry, pp. 411 - 589, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, Londres. - -

Son ejemplos de materiales alcalinos adecuados que pueden utilizarse en todas las reacciones de condensación descritas anteriormente los hidróxidos de metales alcalinos, ta

- les como hidróxido sódico o hidróxido potásico, y los carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato sódico o carbonato potásico. En la primera condensación, una temperatura adecuada de reacción es de por lo menos unos 50°C, preferentemente de unos 70 a 150°C, y el tiempo de reacción es en general de unas 1 a 20 horas, preferentemente de 1 a 10 horas. Puede utilizarse en esta reacción, como disolvente, una cetona, tal como metiletilcetona o metilisobutilcetona, o un disolvente aprótico polar, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, hexametilfosforamida o sulfolano. En las segundas condensaciones, la temperatura adecuada 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.
10.
15. -----

En la desalquilización, el agente de desalquilización se utiliza en una cantidad molar de unas 1,5 a 2,0 veces la del compuesto de fórmula (X). -----

20. Cuando se utiliza hidrocloreuro de piridina como agente de desalquilización, la temperatura de reacción es preferentemente de unos 50 a unos 250°C y, más preferentemente, de unos 150 a 200°C, la presión es preferentemente la atmosférica y el tiempo de reacción es, de manera general, de unas 1 a 10 horas. Cuando se utiliza un ácido hidrohálico que tie
- 25.

ne una concentración de aproximadamente 40 a 60%, tal como ácido bromhídrico o ácido yodhídrico, como agente de desalquilización, la reacción de desalquilización se realiza preferentemente en presencia de un disolvente de ácido graso inferior, tal como ácido acético o anhídrido acético, en una cantidad de unas 1 a 50 veces el volumen del compuesto de la fórmula (X) durante 1 a 10 horas a una presión preferentemente atmosférica y a una temperatura de aproximadamente el punto de ebullición del disolvente. - - - - -

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

15. EJEMPLO 1 DE PREPARACION

Preparación del alfa-4-(5-cloropiridil-2-oxi)fenoxi/propionato de metilo: - - - - -

20. Se suspendieron en 100 ml de metiletilcetona 33,2 g de 4-(5-cloropiridil-2-oxi)fenol, 30,1 g de alfa-bromopropionato de metilo y 50,0 g de carbonato potásico y la reacción se condujo agitando durante 1 hora a temperatura de reflujo (80 a 85°C). El producto de reacción se virtió en agua y se extrajo entonces con cloroformo. Después de lavar el extracto con una disolución acuosa de hidróxido sódico

al 2-3% y agua, se evaporó el cloroformo utilizando un aspirador para dar 43,5 g (rendimiento: 95%) del producto final que tenía un punto de fusión de 88 a 90°C. - - - - -

EJEMPLO 2 DE COMPARACION

5. Preparación del ácido alfa- $\bar{4}$ -(5-cloropiridil-2-oxi)fenoxi $\bar{7}$ propiónico: - - - - -

- Se mezclaron 39,5 g de alfa- $\bar{4}$ -(5-cloropiridil-2-oxi)fenoxi $\bar{7}$ propionato de metilo, según se obtuvieron en el Ejemplo 1 de Preparación, 30 ml de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 45% y 300 ml de metanol, y se hicieron reaccionar durante 1 hora a temperatura de reflujo (es decir, 50-250°C). Después de permitir que el producto de reacción se enfriara, se evaporó el exceso de metanol utilizando un aspirador y se añadió agua al residuo resultante, que posteriormente se aciduló con una disolución acuosa de ácido sulfúrico al 5%. El precipitado así formado se filtró y se secó para dar 34 g (rendimiento: 87%) del producto final que tenía un punto de fusión de 103 a 104°C. - - - - -
- 10.
- 15.

EJEMPLO 3 DE PREPARACION

20. Preparación de alfa- $\bar{4}$ -(5-cloropiridil-2-oxi)fenoxi $\bar{7}$ propionato de 2-metilciclohexilo: - - - - -

A 3,1 g de cloruro de alfa- $\bar{4}$ -(5-cloropiridil-2-oxi)fenoxi $\bar{7}$ propionilo se le añadieron 1,4 g de 2-metilciclo

hexanol, 1,0 g de piridina y 20 ml de benceno y el sistema se hizo reaccionar con agitación en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. El producto de reacción se vertió en agua. Entonces se separó el benceno del agua y se evaporó utilizando un aspirador. La subsiguiente destilación a presión reducida dio el producto final que tenía un punto de ebullición de 205 a 210°C/4 mmHg. - - - - -

EJEMPLO 4 DE PREPARACION

Preparación del alfa-4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi-7 propionato de metilo: - - - - -

(A) Se suspendieron, en 200 ml de metiletilcetona, 51,2 g de 4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenol, 41 g de alfa-bromopropionato de metilo y 66 g de carbonato potásico. La suspensión resultante se hizo reaccionar con agitación durante 2 horas a temperatura de reflujo (80 a 85°C). El producto de reacción se vertió en agua y se extrajo con cloroformo. Después de lavar el extracto con una disolución acuosa de hidróxido sódico al 2-3% y agua, el cloroformo se evaporó utilizando un aspirador para dar 55 g (rendimiento: 81%) del producto final que tenía un punto de ebullición de 189 a 193°C/3 mmHg y un punto de fusión de 82 a 84°C. - - -

(B) A una mezcla de 4,6 g de 3,5-dicloro-2-bromopiridina, 4,7 g de alfa-(4-hidroxifenoxi)propionato de metilo y 3,3 g de carbonato potásico se le añadieron 10 ml de

- metiletilcetona y el sistema se hizo reaccionar con agitación durante unas 6 horas a la temperatura de reflujo (80 a 85°C). El producto de reacción se vertió en una cantidad adecuada de agua y se extrajo con cloroformo. El extracto se lavó con agua y se secó sobre sulfato sódico anhidro. Después de secar, el cloroformo se evaporó utilizando un aspirador. La destilación subsiguiente a presión reducida dio 5,4 g del producto final. - - - - -
- 5.

EJEMPLO 5 DE PREPARACION

10. Preparación de alfa-4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi/propionato sódico: - - - - -

- Se suspendieron en 10 ml de agua 6,6 g de ácido alfa-4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi/propiónico y 0,8 g de hidróxido sódico y el sistema se hizo reaccionar por calentamiento a 90-100°C durante 2 horas. El agua se eliminó del producto de reacción a presión reducida a lo que siguió el secado en un desecador al vacío para dar 6,8 g (rendimiento: 97%) del producto final pulverulento que tenía un punto de fusión de 104 a 110°C. - - - - -
- 15.

EJEMPLO 6 DE PREPARACION

20. Preparación de 4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi acetato de metilo: - - - - -

Se añadieron a 20 ml de metiletilcetona 9 g de

4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenol, 6,4 g de bromoacetato de metilo y 11,6 g de carbonato potásico y el sistema se hizo reaccionar con agitación a 75-80°C durante unas 3 horas. El producto de reacción se virtió en agua y se extrajo con cloroformo. Después de lavar el extracto con una disolución acuosa de hidróxido sódico al 2-3% y agua, el cloroformo se evaporó utilizando un aspirador para dar 11,7 g (rendimiento: 80%) del producto final que tenía un punto de fusión de 52 a 54°C. - - - - -

- - -

10. 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, cenizas, caolín, bentonita o Jeeklite (marca de una ceolita, producida por Jeeklite Co.),
15. 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 alquilsulfato sódico, un alquilbencensulfonato sódico,
- 20.

ligninsulfonato sódico, un lauriléter de polioxietileno, un alquilariléter de polioxietileno, un éster de ácido graso de polioxietileno o un éster de ácido graso de polioxietilensorbitán. 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. - - - - -

La composición herbicida preparada y utilizada 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. - - - - -

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

Se mezclaron uniformemente, para formar un polvo humectable, 40 partes en peso de alfa- $\sqrt{4}$ -(5-cloropiridil-2-oxi)fenoxi $\sqrt{7}$ propionato de metilo, 47 partes en peso de Jeeklite, 8 partes en peso de cenizas, 2 partes en peso de Lavelin S (marca de un condensado de naftalensulfonatoformal

- dehído sódico producido por Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), como agente superficialmente activo, y 3 partes en peso de Sorpol 5039 (marca de un sulfato de un alquilaril-éter de polioxietileno producido por Toho Chemical Co., Ltd.),
5. como agente superficialmente activo. - - - - -

EJEMPLO 2 DE FORMULACION

- Se mezclaron uniformemente, para formar un concentrado emulsionable, 10 partes en peso de alfa-4-(5-cloropiridil-2-oxi)fenoxi7propionamida de N,N-dietilo, 80 partes en peso de xileno, 3 partes en peso de un alquilbencensulfonato cálcico, como agente superficialmente activo, y 7 partes en peso de un éster de ácido graso de polioxietilensorbitán, como agente superficialmente activo. - - - - -
- 10.

EJEMPLO 3 DE FORMULACION

- Se mezclaron y se pulverizaron para formar un polvo fino 20 partes en peso de alfa-4-(5-cloropiridil-2-oxi)fenoxi7propionato de 2-metilciclohexilo, 79 partes en peso de bentonita y 1 parte en peso de Monogen (marca de un alcohol sulfato sódico superior producido por Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) en forma de polvo. - - - - -
- 15.
- 20.

EJEMPLO 4 DE FORMULACION

Se mezclaron uniformemente para formar un polvo humectable 44,2 partes en peso de alfa-4-(3,5-dicloropiri

5. dil-2-oxi)fenoxi/propionato de metilo, 42,8 partes en peso de Jeeklite, 8 partes en peso de cenizas, 3 partes en peso de Sorpol 5050 (marca de un dialquilsulfosuccinato producido por Toho Chemical Co., Ltd.) como agente superficialmente activo, y 2 partes en peso de Lavelin S, como agente superficialmente activo. - - - - -

EJEMPLO 5 DE FORMULACION

10. Se mezclaron uniformemente, para formar un polvo humectable, 85 partes en peso de alfa-4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi/propionato sódico, 5 partes en peso de cenizas y 10 partes en peso de un alquilbencensulfonato sódico, como agente superficialmente activo. - - - - -

EJEMPLO 6 DE FORMULACION

15. Se mezclaron uniformemente, para formar un concentrado emulsionable, 10 partes en peso de alfa-4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi/propionato de n-butilo, 80 partes en peso de metiletilcetona, 7 partes en peso de Noigen EA 150 (marca de un alquilfeniléter de polioxietilenglicol, producido por Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), como agente superficialmente activo y 3 partes en peso de Hitenol No. 8 (marca de un étersulfato amónico producido por Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), como agente superficialmente activo. - -

EJEMPLO 7 DE FORMULACION

Se mezclaron uniformemente, para formar un con-

centrado emulsionable, 10 partes en peso de 4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxiacetato de metilo, 80 partes en peso de xileno, 3 partes en peso de alquilbencensulfonato cálcico, como agente superficialmente activo, y 7 partes en peso de éster de ácido graso de polioxietilensorbitán, como agente superficialmente activo. - - - - -

- - -

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

(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 fode 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 cultivos agrícolas de hojas anchas, tales como soja, cacahuetes 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 tiem

por de aplicación se eligen apropiadamente, por ejemplo si las hierbas que crecen conjuntamente con una planta tal como maíz, etc., se someten a un tratamiento foliar con una pequeña cantidad (5-20 g/a) del ingrediente activo preparado y utilizado según esta invención después de que la planta ha crecido algo, el compuesto preparado y utilizado 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 excesivamente o el compuesto se utiliza conjuntamente con otros herbicidas, la composición puede utilizarse para matar hierbas distintas de las gramíneas. - - - - -

5.
10.

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

15.

El compuesto herbicida preparado y utilizado según esta invención se aplica con la máxima adecuación a granjas de secano, especialmente granjas de secano en que se cultivan 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 como tratamiento del suelo o como tratamiento foliar en condiciones de secano o de anegado. El régimen adecuado de aplicación varía según distintos factores, tales como las condiciones climáticas, las condiciones del suelo, la forma del producto químico, el tiempo de aplicación, el método de

20.
25.

aplicación o los tipos de cultivos a los que se aplica y de las principales hierbas a controlar. Cuando el compuesto preparado y utilizado según esta invención se utiliza en forma de una preparación sólida (por ejemplo un polvo fino o gránulos), la cantidad 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. - - - - -

EJEMPLO 1 DE ENSAYO

Se dispuso tierra en una serie de semilleros de 1/3.000 área (1/30 m²) cada uno para proporcionar un estado de secano. Se sembraron cantidades predeterminadas de semillas de hierba comestible de corral ("edible barnyard grass"), de rábano y de soja y se recubrieron con tierra que 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, a un espesor de unos 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 (sus fórmulas se indican anteriormente en esta memoria) y el crecimiento de las hierbas se valoró visualmente 20 días después de la pulverización. Los resulta

dos obtenidos se indican también en la siguiente 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>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>				
		<u>Hierba co mestible de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas gramí- neas</u>	<u>Hierbas de hoja ancha</u>
1	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
2	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
3	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
4	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
5	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
6	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
7	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1

Tabla 1 (cont.)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>				
		<u>Hierba co mestible de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas gramí- neas</u>	<u>Hierbas de hoja ancha</u>
8	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
9	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
10	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
11	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
12	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
13	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
14	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
15	100	10	1	1	10	1
	50	9	1	1	9	1
16	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
18	100	8	1	1	9	1
	50	6	1	1	7	1

Tabla 1 (cont.)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>				
		<u>Hierba co mestible de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas gramí- neas</u>	<u>Hierbas de hoja ancha</u>
20	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
21	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
22	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
23	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
24	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
25	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
26	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
27	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
28	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
29	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1

Tabla 1 (cont.)

<u>Compuesto</u> <u>Nº</u>	<u>Cantidad de</u> <u>ingrediente</u> <u>activo</u> (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>				
		<u>Hierba co</u> <u>mestible</u> <u>de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas</u> <u>gramí-</u> <u>neas</u>	<u>Hierbas</u> <u>de hoja</u> <u>ancha</u>
30	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
31	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
32	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
33	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
34	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
35	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
36	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
37	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
39	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
40	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1

Tabla 1 (cont.)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>				
		<u>Hierba co mestible de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas gramí- neas</u>	<u>Hierbas de hoja ancha</u>
41	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
42	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
43	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
44	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
47	100	10	1	1	10	1
	50	9	1	1	10	1
48	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
49	100	9	1	1	10	1
	50	8	1	1	10	1
50	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
51	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
52	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1

Tabla 1 (cont.)

Compuesto Nº	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento				
		Hierba co mestible de corral	Rábano	Soja	Hierbas gramí- neas	Hierbas de hoja ancha
53	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
54	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
55	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
56	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
57	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
58	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
59	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
60	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
61	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
62	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1

Tabla 1 (cont.)

<u>Compuesto</u> <u>Nº</u>	<u>Cantidad de</u> <u>ingrediente</u> <u>activo</u> <u>(g/área)</u>	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>				
		<u>Hierba co</u> <u>mestible</u> <u>de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas</u> <u>gramí-</u> <u>neas</u>	<u>Hierbas</u> <u>de hoja</u> <u>ancha</u>
65	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
68	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
70	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
75	100	10	1	1	10	1
	50	9	1	1	10	1
76	100	9	1	1	10	1
	50	6	1	1	9	1
77	100	8	1	1	10	1
	50	7	1	1	9	1
78	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
79	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
80	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
81	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1

Tabla 1 (cont.)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>				
		<u>Hierba co mestible de corral</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas gramí- neas</u>	<u>Hierbas de hoja ancha</u>
82	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
83	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1
84	100	10	1	1	10	1
	50	10	1	1	10	1

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 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. - - - - -

TABLA 2

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (ppm)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
		<u>Hierba comestible de corral</u>	<u>Soja</u>
1	2.000	10	1
	1.000	10	1
2	2.000	10	1
	1.000	10	1
3	2.000	10	1
	1.000	10	1
4	2.000	10	1
	1.000	10	1
5	2.000	10	1
	1.000	10	1
6	2.000	10	1
	1.000	10	1
7	2.000	10	1
	1.000	10	1
8	2.000	10	1
	1.000	10	1
9	2.000	10	1
	1.000	10	1

Tabla 2 (cont.)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (ppm)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
		<u>Hierba comestible de corral</u>	<u>Soja</u>
10	2.000	10	1
	1.000	10	1
11	2.000	10	1
	1.000	10	1
12	2.000	10	1
	1.000	10	1
13	2.000	10	1
	1.000	10	1
14	2.000	10	1
	1.000	10	1
15	2.000	10	2
	1.000	9	2
16	2.000	10	3
	1.000	10	1
17	2.000	7	1
	1.000	7	1
18	2.000	10	2
	1.000	10	1
19	2.000	6	1
	1.000	5	1

Tabla 2 (cont.)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (ppm)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
		<u>Hierba comestible de corral</u>	<u>Soja</u>
20	2.000	10	1
	1.000	10	1
22	2.000	10	1
	1.000	10	1
23	2.000	10	1
	1.000	10	1
24	2.000	10	1
	1.000	10	1
25	2.000	10	1
	1.000	10	1
26	2.000	10	1
	1.000	10	1
27	2.000	10	1
	1.000	10	1
28	2.000	10	1
	1.000	10	1
29	2.000	10	1
	1.000	10	1
30	2.000	10	1
	1.000	10	1

Tabla 2 (cont.)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (ppm)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
		<u>Hierba comestible de corral</u>	<u>Soja</u>
31	2.000	10	1
	1.000	10	1
32	2.000	10	1
	1.000	10	1
35	2.000	10	1
	1.000	10	1
36	2.000	10	1
	1.000	10	1
37	2.000	10	1
	1.000	10	1
39	2.000	10	1
	1.000	10	1
40	2.000	10	1
	1.000	10	1
41	2.000	10	1
	1.000	10	1
42	2.000	10	1
	1.000	10	1
43	2.000	10	1
	1.000	10	1

Tabla 2 (cont.)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (ppm)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
		<u>Hierba comestible de corral</u>	<u>Soja</u>
48	2.000	10	1
	1.000	10	1
49	2.000	10	1
	1.000	10	1
50	2.000	10	1
	1.000	10	1
51	2.000	10	1
	1.000	10	1
52	2.000	10	1
	1.000	10	1
53	2.000	10	2
	1.000	10	1
54	2.000	10	1
	1.000	10	1
55	2.000	10	1
	1.000	10	1
57	2.000	10	1
	1.000	10	1
58	2.000	10	1
	1.000	10	1

Tabla 2 (cont.)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (ppm)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
		<u>Hierba comestible de corral</u>	<u>Soja</u>
59	2.000	10	1
	1.000	10	1
60	2.000	10	1
	1.000	10	1
61	2.000	10	1
	1.000	10	1
62	2.000	10	1
	1.000	10	1
65	2.000	10	1
	1.000	10	1
68	2.000	10	1
	1.000	10	1
70	2.000	10	1
	1.000	7	1
78	2.000	10	1
	1.000	8	1
79	2.000	10	1
	1.000	9	1
80	2.000	10	1
	1.000	10	1

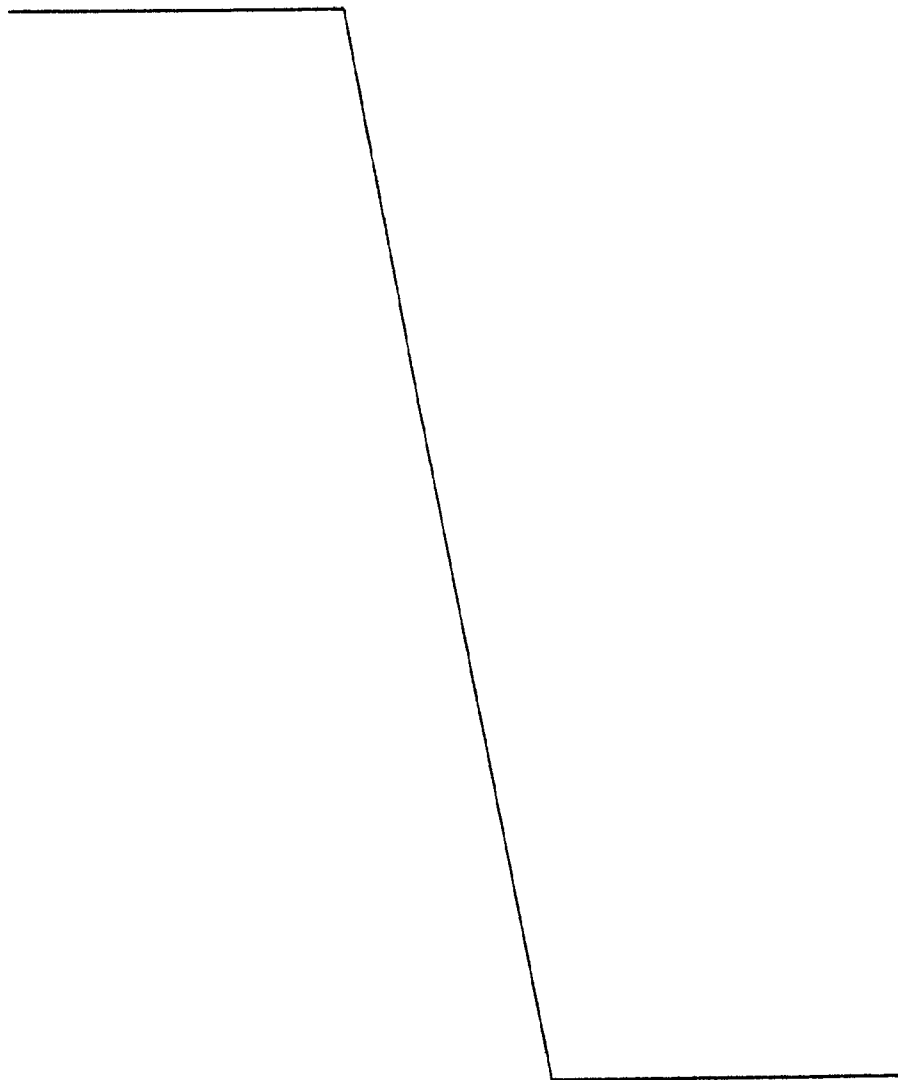
Tabla 2 (cont.)

<u>Compuesto No</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (ppm)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
		<u>Hierba comestible de corral</u>	<u>Soja</u>
81	2.000	10	1
	1.000	10	1
82	2.000	10	1
	1.000	5	1
83	2.000	10	1
	1.000	8	1
84	2.000	10	1
	1.000	10	1
Comparación:			
2,4-Dicloro- fenoxido	2.000	3	10
Sal de dime- tilamina de ácido acético	1.000	2	10

EJEMPLO 3 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 3 y se recubrió con tierra que contenía semillas de varias hierbas, como se indica en la siguiente Tabla 3, hasta un espesor de unos 2 cm. En la etapa del brotado, se pul

verizó una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos herbicidas indicados en la siguiente Tabla 3. 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 3. - - - - -



T A B L A 3-1

Grado de inhibición del crecimiento

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo (g/área)</u>	<u>Soja</u>	<u>Habichuela roja</u>	<u>Cacahuete</u>	<u>Maiz</u>	<u>Algodón</u>	<u>Girasol</u>	<u>Lino</u>	<u>Remo- lacha</u>	<u>Lechu ga</u>	<u>Beren jena</u>	<u>Cebolla verde</u>
1	20	1	1	1	10	1	1	1	1	1	1	1
	5	1	1	1	10	1	1	1	1	1	1	1
5	20	1	1	1	10	1	1	1	1	1	1	1
	5	1	1	1	10	1	1	1	1	1	1	1
9	20	1	1	1	10	1	1	1	1	1	1	1
	5	1	1	1	10	1	1	1	1	1	1	1
24	20	1	1	1	10	1	1	1	1	1	1	1
	5	1	1	1	10	1	1	1	1	1	1	1

T A B L A 3-2

Grado de inhibición del crecimiento

Compuesto Nº	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento									
		Espinaca	Berza	Rábano	Tomate	Zana- horia	Bardana	Pepino	Hierba co- mestible de corral	Hierba "crab" ancha	Hierba de corral
1	20	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
	5	1	1	1	1	1	1	1	9	9	9
5	20	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
	5	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
9	20	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
	5	1	1	1	1	1	1	1	10	10	9
24	20	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10
	5	1	1	1	1	1	1	1	10	10	10

EJEMPLO 4 DE ENSAYO

- Se dispuso tierra en una serie de macetas de 1/1000 áreas (1/10 m²) para proporcionar un estado de secano. Se sembraron y se recubrieron ligeramente con tierra cantidades predeterminadas de semillas de ballico italiano (Lotim italicum Brann.) y de hierba comestible de corral. Cuando el ballico italiano y la hierba comestible de corral hubieron crecido hasta una altura de 25 a 30 cm (etapa con cuatro hojas) se aplicó al follaje, en una cantidad predeterminada, una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos herbicidas indicados en la Tabla 4. Treinta días después del tratamiento con el producto químico, se valoró visualmente el crecimiento del ballico italiano y de la hierba comestible de corral y se determinó el grado de inhibición del crecimiento 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

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (ppm)	<u>Ballico italiano</u>	<u>Hierba comestible de corral</u>
3	100	10	10
	50	10	10
4	100	10	10
	50	10	10

Tabla 4 (cont.)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (ppm)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
		<u>Ballico italiano</u>	<u>Hierba comestible de corral</u>
5	100	10	10
	50	10	10
20	100	10	10
	50	10	10
22	100	10	10
	50	10	10
23	100	10	10
	50	10	10
24	100	10	10
	50	10	10
25	100	10	10
	50	10	10
26	100	10	10
	50	10	10
28	100	10	10
	50	10	10
31	100	10	10
	50	10	10
32	100	10	10
	50	10	10

Tabla 4 (cont.)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (ppm)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
		<u>Ballico italiano</u>	<u>Hierba comestible de corral</u>
35	100	10	10
	50	10	10
36	100	10	10
	50	10	10
40	100	10	10
	50	10	10
41	100	10	10
	50	10	10
42	100	10	10
	50	10	10

EJEMPLO 5 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 ai re 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 virtió en la ma ceta una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos her

5. bicidas indicados en la Tabla 5. 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 5. - - - - -

TABLA 5

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Grado de crecimiento (%)</u>		
	<u>Cantidad de ingrediente activo (g/área)</u>		
	<u>40</u>	<u>20</u>	<u>10</u>
1	0	0	0
9	0	0	0
10	0	0	0
60	0	0	0

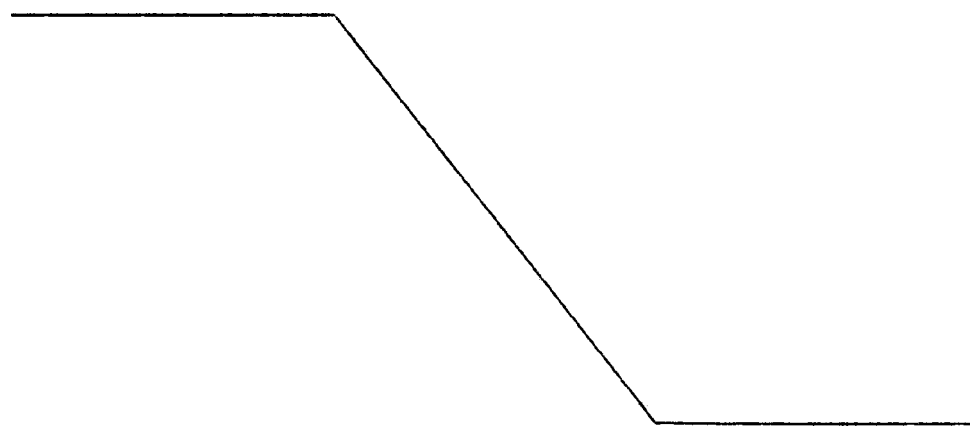
EJEMPLO 6 DE ENSAYO

10. En un campo de algodón y cacahuetes 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. Crecieron hierbas gramíneas tales como hierba "crab" ancha, hierba de corral y carricera verde,

15.

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 50 g, 100 g ó 150 g de un concentra
5. do emulsionable al 10% según la formulación del anterior
- Ejemplo 2 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 sus 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 cacahuetes. 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. - - - - -
- 10.
- 15.



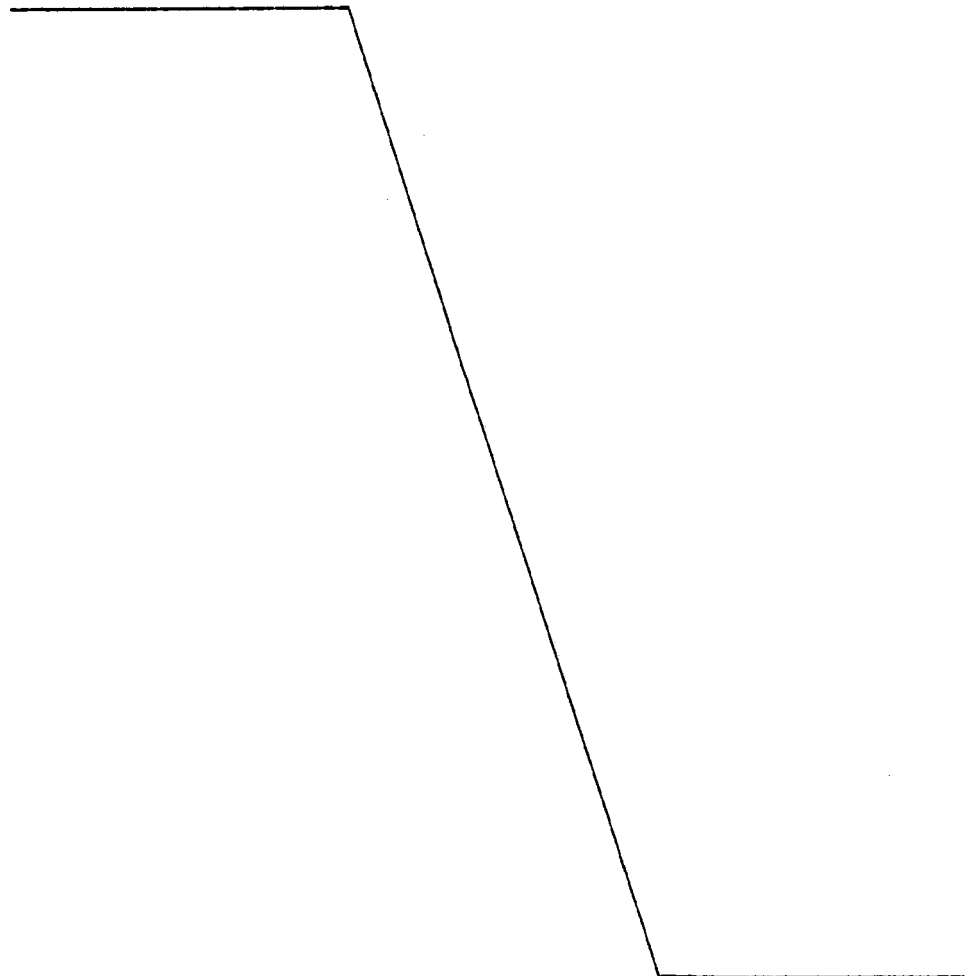
T A B L A 6

Compuesto Nº	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento						
		Algodón	Cacahuete	Hierba "crab" ancha	Hierba de corral	Carricera verde	Pimienta pálida de agua	"Beggars-ticks"
24 (invencción)	30	1	1	10	10	10	1	1
	20	1	1	10	10	10	1	1
	10	1	1	10	10	10	1	1
Etil-alfa- 4-(4-cloro- fenoxi)-fe- noxi/propiona- to (compara- ción)	30	1	1	8	7	8	1	1
	20	1	1	6	7	7	1	1
	10	1	1	3	4	4	1	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. - - - - -

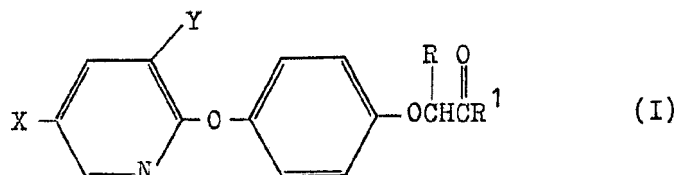
5.

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



R E I V I N D I C A C I O N E S

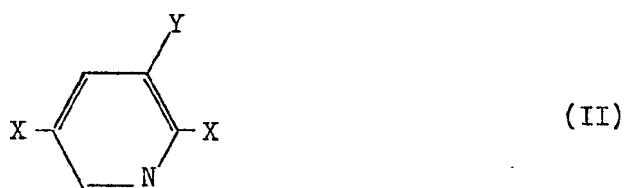
1.- Procedimiento para preparar ácidos carboxílicos y sus derivados y, más particularmente, para preparar un compuesto que tiene la fórmula general (I): - - - - -



5. en que X es un átomo de halógeno; Y es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo metilo; R es un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₆)alquilo de cadena recta o ramificada; y 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 o grupos hidroxilo; un grupo -(OC₂H₄)_n-O-(C₁-C₄)alquilo cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y n es un entero de 1 a 5; un grupo (C₁-C₄)alquiltío cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo (C₂-C₄)alqueniloxi; un grupo ciclohexiloxi cuya porción ciclohexilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo fenoxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo feniltío cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo benciloxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un

m/c

- grupo amino que puede estar substituido con uno o más grupos (C₁-C₄)alquilo cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y puede estar substituida con un grupo hidrox*u*; un grupo mono-(C₁-C₄)alquilamino cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y estar substituida con un grupo -COOR⁴ en que R⁴ es un átomo de hidrógeno, un catión o un grupo (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo anilino cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo bencilamino; un grupo amino substituido con un grupo heterocíclico cuya porción heterocíclica puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo morfolino; un grupo piperidino; un grupo -OM en que M es un catión; o un átomo de halógeno; caracterizado porque comprende condensar primero una piridina substituida de la fórmula (II): - - - - -



en que X e Y son como se ha definido anteriormente, y un fenol substituido de la fórmula (III): - - - - -

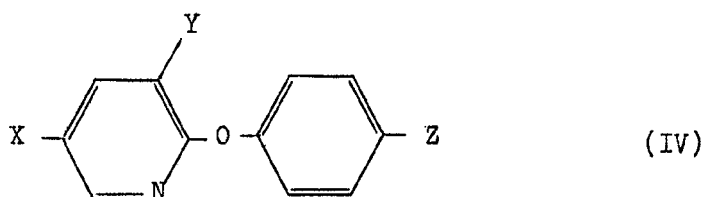


20. en que Z es un grupo hidrox*u*; un grupo (C₁-C₅)alcoxi cuya

mg

porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; o un grupo $\overset{\text{R}}{\text{O}}\text{CHCR}^3$ en que R es como se ha definido anteriormente y R^3 es un grupo hidroxilo; un grupo (C_1-C_9) alcoxi cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; o un grupo amino, en presencia de un material alcalino para formar un piridilfeniléter sustituido de la fórmula (IV): - -

5.

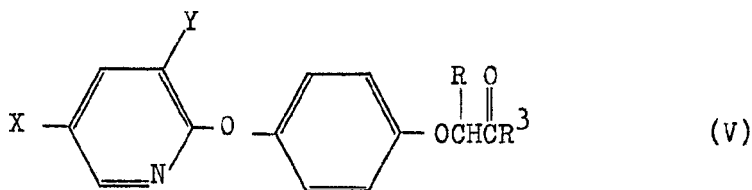


en que X, Y y Z son como se ha definido anteriormente, y cuando Z es distinto del grupo $\overset{\text{R}}{\text{O}}\text{CHCR}^3$, condensar el piridilfeniléter sustituido que tiene la fórmula (IV) y un ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo de la fórmula (VII): - - - - -

10.



en que X, R y R^3 son como se ha definido anteriormente, en presencia de un material alcalino, para formar con ello un compuesto que tiene la fórmula (V): - - - - -

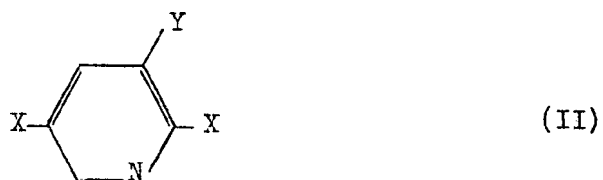


15. en que X, Y, R y R^3 son como se ha definido anteriormente. -

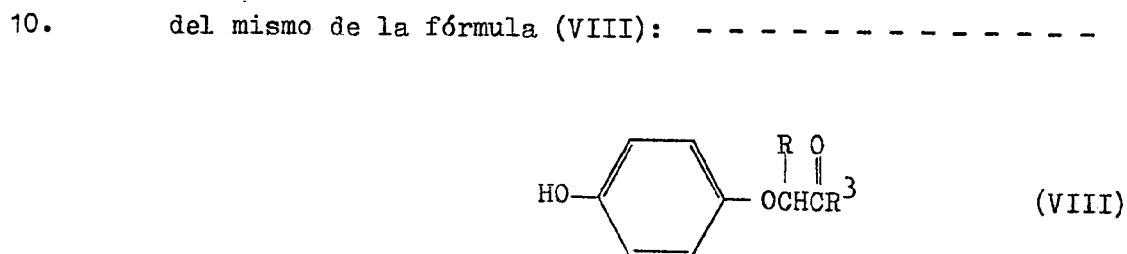
MCE

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además convertir la porción R^3 del compuesto de la fórmula (V) en R^1 , siendo R^1 como se ha definido en la reivindicación 1. - - - - -

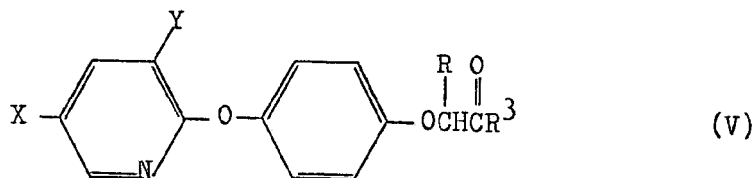
5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende condensar una piridina sustituida de la fórmula (II): - - - - -



en que X e Y son como se ha definido en la reivindicación 1, con un ácido p-hidroxifenoxialcanocarboxílico o un derivado del mismo de la fórmula (VIII): - - - - -



en que R y R^3 son como se ha definido en la reivindicación 1, en presencia de un material alcalino, para formar con ello un compuesto que tiene la fórmula (V): - - - - -

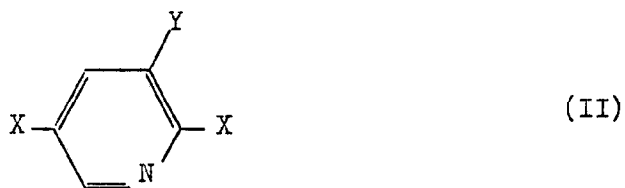


15. en que X, Y, R y R^3 son como se ha definido en la reivindicación 1. - - - - -

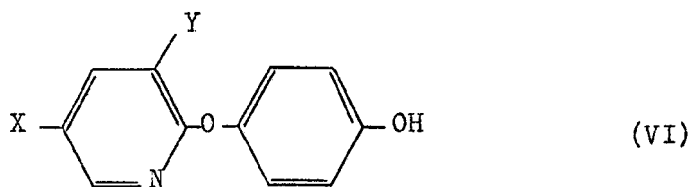
m/e

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque comprende además convertir la porción R³ del compuesto de la fórmula (V) en R¹, siendo R¹ como se ha definido en la reivindicación 3. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende condensar una piridina substituida de la fórmula (II): - - - - -



10. en que X e Y son como se ha definido en la reivindicación 1, con hidroquinona en presencia de un material alcalino, para formar un piridil-p-hidroxifeniléter substituido de la fórmula (VI): - - - - -

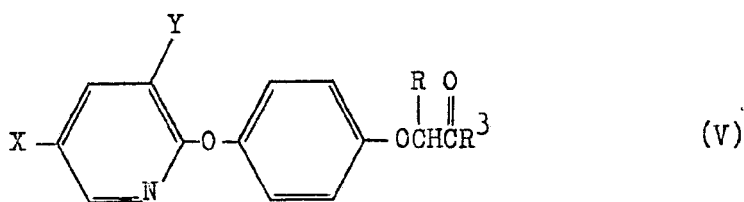


15. en que X e Y son como se ha definido en la reivindicación 1, y condensar entonces el compuesto de la fórmula (VI) con un ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo de la fórmula (VII): - - - - -



mG

en que X, R y R³ son como se ha definido en la reivindicación 1, en presencia de un material alcalino, para formar con ello un compuesto que tiene la fórmula (V): - - - - -



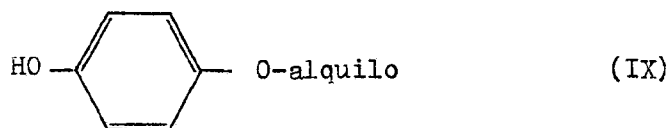
5. en que X, Y, R y R³ son como se ha definido en la reivindicación 1. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque comprende además convertir la porción R³ del compuesto de la fórmula (V) en R¹, siendo R¹ como se ha definido en la reivindicación 5. - - - - -

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende condensar una piridina sustituida de la fórmula (II): - - - - -

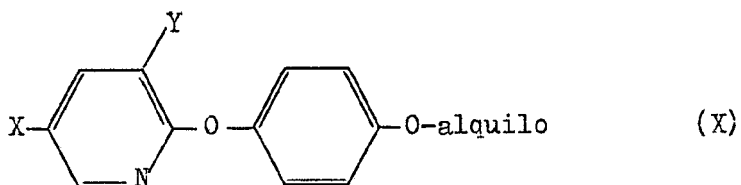


en que X e Y son como se ha definido en la reivindicación 1, con un monoalquiléter de hidroquinona de la fórmula (IX): -

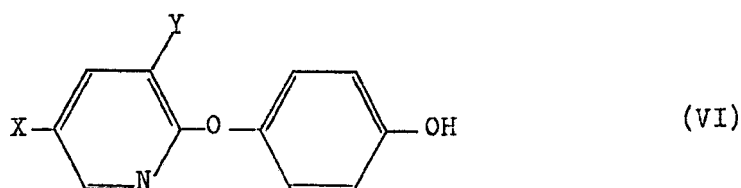


mE

en que "alquilo" representa un grupo (C₁-C₅)alquilo de cade
na recta o ramificada, en presencia de un material alcalino
para formar un piridil-p-alcoxifeniléter substituido de la
fórmula (X): - - - - -



5. en que "alquilo" es como se ha definido anteriormente, y X
e Y son como se ha definido en la reivindicación 1, desalqui
lizar el compuesto de la fórmula (X) para formar un piridil-
p-hidroxifeniléter substituido (VI): - - - - -

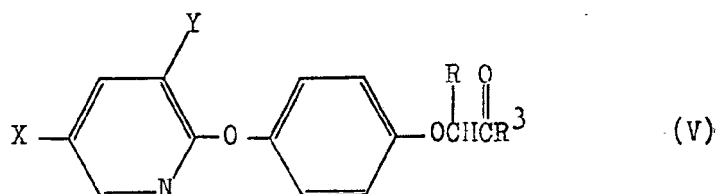


10. en que X e Y son como se ha definido en la reivindicación 1,
y entonces condensar el compuesto de la fórmula (VI) con un
ácido alfa-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo de
la fórmula (VII): - - - - -



en que X, R y R³ son como se ha definido en la reivindicación
1 para formar con ello un compuesto que tiene la fórmula (V):

MCE



en que X, Y, R y R³ son como se ha definido en la reivindicación 1. -----

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque comprende además convertir la porción R³ del compuesto de la fórmula (V) en R¹, siendo R¹ como se ha definido en la reivindicación 7. -----

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R es un grupo metilo; y R¹ es un grupo hidroxilo; un grupo (C₁-C₉)alcoxi cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo -(OC₂H₄)_n-O-(C₁-C₄)alquilo cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y n es un entero de 1 a 5; un grupo (C₁-C₄)alquiltio cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo (C₂-C₄)alqueniloxi; un grupo ciclohexiloxi
15. cuya porción ciclohexilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo benciloxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo amino que puede estar substituido con uno o más grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo -NHCH₂COOR⁴ en que R⁴ es
20.

MCE

un átomo de hidrógeno, un catión o un grupo (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo anilino cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo amino substituido con un grupo heterocíclico cuya porción heterocíclica puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo morfolino; un grupo piperidino; o un grupo -OM en que M es un catión. - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca
 10. racterizado porque Y es un átomo de halógeno; R es un grupo metilo; y R¹ es un grupo hidroxilo; un grupo (C₁-C₉)alcoxi cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo -(OC₂H₄)_n-O-(C₁-C₄)alquilo cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y n es un entero de 1 a
 15. 5; un grupo (C₁-C₄)alquiltio cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo (C₂-C₄)alqueniloxi; un grupo ciclohexiloxi cuya porción ciclohexilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo benciloxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo;
 20. un grupo amino que puede estar substituido con uno o más grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo -NHCH₂COOR⁴ en que R⁴ es un átomo de hidrógeno, un catión o un grupo (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo
 25. anilino cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo amino

mce

substituido con un grupo heterocíclico cuya porción heterocíclica puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo morfolino; un grupo piperidino; o un grupo -OM en que M es un catión. - - - - -

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X e Y son ambos un átomo de cloro; R es un grupo metilo; y R¹ es un grupo hidroxilo; un grupo (C₁-C₉) alcoxi cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo -(OC₂H₄)_n-O-(C₁-C₄)alquilo cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y n es un entero de 1 a 5; un grupo (C₁-C₄)alquiltio cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo (C₂-C₄) alquenoiloxi; un grupo ciclohexiloxi cuya porción ciclohexilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo benciloxi cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo amino que puede estar substituido con uno o más grupos (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo -NHCH₂COOR⁴ en que R⁴ es un átomo de hidrógeno, un catión o un grupo (C₁-C₄)alquilo de cadena recta o ramificada; un grupo anilino cuya porción arilo puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo amino substituido con un grupo heterocíclico cuya porción heterocíclica puede estar substituida con uno o más átomos de halógeno o grupos metilo; un grupo morfolino; un grupo piperidino; o un grupo -OM en que M es un catión. - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

ME

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque R^1 es un grupo hidroxilo; un grupo (C_1-C_9) alcoxi cuya porción alquilo puede ser de cadena recta o ramificada; un grupo $-NHCH_2COOR^4$ en que R^4 es un átomo de hidrógeno, un catión o un grupo (C_1-C_4) alquilo de cadena recta o ramificada; o un grupo $-OM$ en que M es un catión. - -

5.

13.- 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.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha primera condensación se realiza a una temperatura de por lo menos unos $50^{\circ}C$ durante unas 1-20 horas. - - - - -

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha segunda condensación se realiza a una temperatura de unos $40-120^{\circ}C$ durante unas 0,5-10 horas.

16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Z es un grupo (C_1-C_5) alcoxi y porque incluye desalquilizar la porción alquilo de dicho grupo (C_1-C_5) alcoxi a una temperatura de unos $150-200^{\circ}C$ durante unas 1-10 horas utilizando cloruro de piridina como agente desalquilizante antes de la condensación con el ácido 2-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo que tiene la

20.

m/c

fórmula (VII): - - - - -



en que X, R y R³ son como se ha definido en la reivindicación 1. - - - - -

5. 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
 racterizado porque Z es un grupo (C₁-C₅)alcoxi y porque in-
 cluye desalquilizar la porción alquilo de dicho grupo (C₁-C₅)
 alcoxi en presencia de un disolvente de ácido graso inferior
 a una temperatura próxima al punto de ebullición de dicho di-
 solvente durante unas 1-10 horas utilizando un ácido hidrohá-
 lico como agente desalquilizante antes de la condensación
10. con el ácido 2-haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo
 que tiene la fórmula (VII): - - - - -



en que X, R y R³ son como se ha definido en la reivindicación 1. - - - - -

15. 18.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDOS CARBOXI-
 LICOS Y SUS DERIVADOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la

presente memoria que consta de setenta y cuatro hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 1 MAR. 1977
P.A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

mcm.

mcm.