

20 de Julio 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta,

ES	11	NUMERO	A 1
	21	457.540	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
40861/76	13 Abril 1.976	Japón
88740/76	27 Julio 1.976	Japón

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; A01N	

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO ALFA- $\sqrt{4}$ -(2-NITRO-4-HALOGENFENOXI) FENOXI $\sqrt{7}$ PROPIONICO, SUS SALES Y ESTERES ALQUILICOS"

71 SOLICITANTE (S)

ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

No. 11-1, Edoborikamidori 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka, (Japón)

72 INVENTOR (ES)

Ryuzo Nishiyama, Kanichi Fujikawa, Itaru Shigehara, Rikuo Nasu y Nobuyuki Sakashira

73 TITULAR (ES)

ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

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 "Método para controlar hierbas nocivas", con prioridad de las solicitudes japonesas 40861/76 y 88740/76 de fechas 13 Abril 1976 y 27 Julio 1976, respectivamente. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. CAMPO DE LA INVENCION

5. Esta invención se refiere a la preparación y uso de un compuesto y de una composición útiles como herbicida para agricultura y horticultura así como a un método de controlar hierbas. - - - - -

2. DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

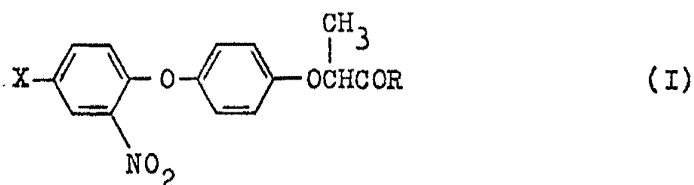
10. Hasta ahora, se han desarrollado y se han utilizado en la práctica varios herbicidas para contribuir al aho-

rro de mano de obra y al aumento de los rendimientos de productos agrícolas, pero queda mucho por hacer en la mejora de tales herbicidas y se desea vivamente el desarrollo de herbicidas nuevos y útiles. Desde luego, es deseable desarrollar, por ejemplo, herbicidas que sean seguros desde el punto de vista de la contaminación ambiente y que tengan menor efecto adverso sobre las plantas útiles, al tiempo que mantengan fuertes actividades herbicidas, pero debido a que la resistencia de las hierbas a los herbicidas existentes ha aumentado recientemente, ha aumentado la demanda de herbicidas que tengan mayor actividad y que se diferencien de los herbicidas existentes. - - - - -

RESUMEN DE LA INVENCION

Un objetivo de la invención es proporcionar un método de controlar hierbas. - - - - -

Según este objetivo de la invención se proporciona un método de controlar hierbas que comprende aplicar una cantidad herbicidamente eficaz de una composición que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de por lo menos un compuesto de la fórmula general (I): - - - - -



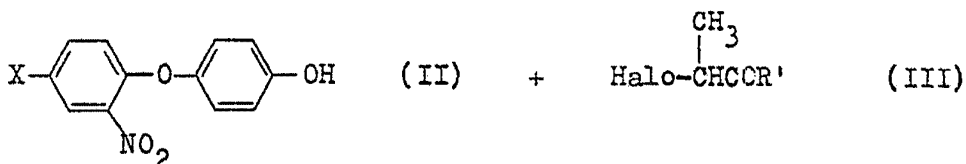
en que X es un átomo de cloro, bromo o yodo; y R es un grupo hidroxilo, un grupo -O-cación, un grupo alcoxi (C₁-C₄), un grupo aliloxi, un grupo benciloxi, un grupo amino que puede estar substituido con uno o varios grupos alquilo (C₁-C₄) o un grupo anilino que puede estar substituido con un átomo de cloro, - - - - - y uno o más coadyuvantes agrícolamente aceptables. - - - - -

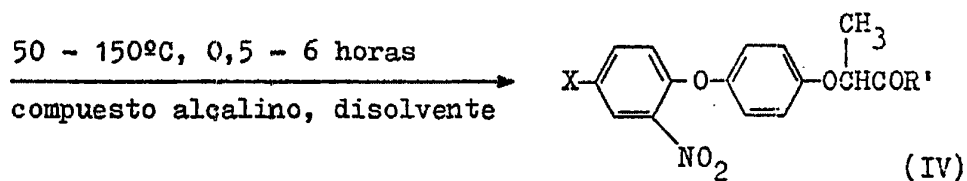
DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10. En las definiciones con respecto a la fórmula (I) que representa el compuesto preparado y utilizado según esta invención, el catión puede ser un átomo formador de sal tal como sodio, potasio, magnesio, calcio, etc., o un residuo formador de sal tal como un grupo amónico, una amina orgánica, etc., y la porción alquilo del grupo alcoxi (C₁-C₄) y el grupo alquilo (C₁-C₄) pueden ser un metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o terc-butilo. - - - - -

20. El compuesto preparado y utilizado según esta invención, de la fórmula (I), puede prepararse por medio de los siguientes métodos: - - - - -

Método (A)





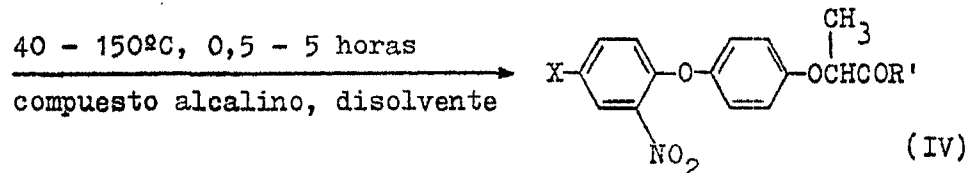
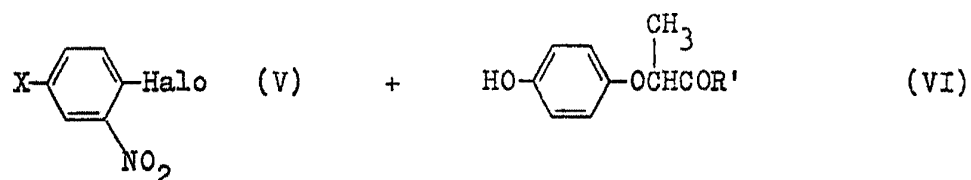
En el anterior esquema de reacción, X es como se ha definido anteriormente; R' es un grupo alcoxi (C₁-C₄), un grupo aliloxi, un grupo benciloxi, un grupo amino que puede estar substituido con uno o varios grupos alquilo (C₁-C₄) o un grupo anilino que puede estar substituido con un átomo de cloro; y Halo es un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro, un átomo de bromo, etc. - - - - -

5.

Son ejemplos adecuados de compuestos alcalinos utilizados en la anterior reacción el sodio, el potasio, el carbonato sódico, el carbonato potásico, etc., y son ejemplos adecuados de disolventes utilizados en la anterior reacción las cetonas, la dimetilformamida, etc. - - - - -

10.

Método (B)



En el anterior esquema de reacción, X, R' y Halo son como se han definido anteriormente. - - - - -

Los ejemplos adecuados de compuestos alcalinos que pueden utilizarse son los utilizados en el Método (A).

5. Los ejemplos adecuados de disolventes que pueden utilizarse son dimetilsulfóxido, dioxano, dimetilformamida, etc. - - -

El compuesto resultante de la fórmula (IV) puede convertirse en ácidos, sales, ésteres o amidas de la fórmula (I) por medio de los siguientes métodos conocidos. El

10. compuesto resultante de la fórmula (IV) se hidroliza para formar un ácido y el ácido se neutraliza entonces para formar una sal. - - - - -

- Los siguientes Ejemplos de Preparación se dan para ilustrar la preparación de algunos compuestos típicos utilizados según esta invención, pero no deben entenderse limitativos de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes, porcentajes, relaciones y análogos lo son en peso. - - - - -
- 15.

EJEMPLO 1 DE PREPARACION

20. Preparación de alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi/propionato de etilo

A 23,2 g de hidroquinona se les añadieron 300 ml de dimetilsulfóxido y 12,6 g de hidróxido potásico al 95% y

la mezcla resultante se calentó a 100°C para formar la sal potásica de la hidroquinona. Se les añadieron 50 g de 2,5-dibromonitrobenzoceno, dejando que la mezcla reaccionara a 100°C durante 2 horas. El producto de reacción se vertió en una disolución acuosa de hidróxido sódico al 10% y se lavó con benceno. Entonces el sistema se aciduló con ácido clorhídrico concentrado para formar un precipitado. El precipitado así obtenido se extrajo con benceno, se lavó con agua y luego se secó sobre sulfato sódico anhidro para obtener 52 g de 4-(2-nitro-4-bromofenoxi)fenol. - - - - -

A 31 g del 4-(2-nitro-4-bromofenoxi)fenol así obtenido se les añadieron 150 ml de metiletilcetona y 27,6 g de carbonato potásico anhidro y la mezcla resultante se dejó reaccionar a temperatura de reflujo durante 30 minutos mientras se agitaba. Luego se le añadieron gradualmente 17 g de alfa-bromopropionato de etilo, dejándose que la mezcla reaccionara a temperatura de reflujo durante otras 2 horas. Después de enfriar el sistema, se separaron por filtración las sales inorgánicas y la metiletilcetona se separó del sistema por evaporación. El sistema resultante se disolvió entonces en cloroformo y se lavó sucesivamente con una disolución acuosa de bicarbonato sódico al 5% y agua. El sistema se secó entonces sobre sulfato sódico anhidro y el cloroformo se evaporó del mismo, a lo que siguió el dejar que el sistema reposara, con lo que precipitaron cristales. Los cristales así precipitados se recrystalizaron de etanol

para obtener 35 g del producto deseado que tenía un punto de fusión de 59 a 61°C. - - - - -

EJEMPLO 2 DE PREPARACION

Preparación de ácido alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi/
propiónico

5.

A 88 g de alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi/
propionato de etilo se les añadieron 300 ml de una disolu-
ción de hidróxido sódico 2N y la mezcla resultante se dejó
reaccionar entonces durante 1,5 horas, bajo calentamiento a
10. 60°C, mientras se agitaba. Después, se enfrió el sistema re-
sultante y se aciduló con ácido clorhídrico concentrado pa-
ra formar un precipitado. El precipitado así formado se fil-
tró, se lavó con agua y luego se recrystalizó a partir de
un disolvente mixto de ácido acético y agua para obtener
15. 80 g del producto deseado que tenía un punto de fusión de
166 a 169°C. - - - - -

EJEMPLO 3 DE PREPARACION

Preparación de alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi/
propionato de sodio

20.

Se disolvieron 8,3 g de hidróxido sódico al 97%
en 300 ml de agua y se añadieron a la mezcla resultante
68,4 g de ácido alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi/
propiónico. Entonces se dejó que el sistema reaccionara bajo

calentamiento a 50°C durante 30 minutos mientras se agitaba. El producto de reacción se concentró y se secó para obtener 60 g del producto deseado. - - - - -

EJEMPLO 4 DE PREPARACION

5. Preparación de ácido alfa-4-(2-nitro-4-clorofenoxi)fenoxi7 propiónico

Se mezclaron 13,3 g de 4-(2-nitro-4-clorofenoxi)fenol, 11 g de alfa-bromopropionato de etilo, 13,8 g de carbonato potásico y 25 ml de acetona y la mezcla resultante se dejó entonces reaccionar durante 3 horas, bajo calentamiento a temperatura de reflujo (65 a 75°C), mientras se agitaba. Se obtuvo así alfa-4-(2-nitro-4-clorofenoxi)fenoxi7propionato de etilo que tenía un punto de ebullición de 220 a 222°C/2 mmHg. A este compuesto se le añadieron 20 ml de dioxano y además se le añadieron gota a gota 8 g de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 48%, a lo que siguió el someter el sistema a hidrólisis a 60-70°C durante 1 hora. Al producto de reacción se le añadió una cantidad apropiada de agua y el sistema se aciduló con ácido clorhídrico con lo que precipitaron cristales. Los cristales así precipitados se filtraron, se lavaron con agua y luego se secaron para obtener 15 g del producto deseado que tenía un punto de fusión de 151 a 154°C. - - - - -

EJEMPLO 5 DE PREPARACION

Preparación de alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\sqrt{7}$ propionato de etilo

5. A una mezcla de 25 g de 2,5-dibromonitrobenceno, 22,5 g de alfa-(4-hidroxifenoxi)propionato de etilo y 14,7 g de carbonato potásico se le añadieron 80 ml de dimetilsulfó xido y el sistema se hizo reaccionar entonces con agitación durante unas 4 horas a una temperatura de 105 a 110°C. El producto de reacción se enfrió y luego se vertió en una cantidad apropiada de agua para precipitar cristales. Los cristales así precipitados se filtraron, se lavaron con agua y se recrystalizaron a partir de etanol para obtener 32 g del mismo producto que el obtenido en el Ejemplo 1 de Preparación. - - - - -

10. A continuación se da una lista de compuestos típicos preparados por los métodos anteriores. En lo que sigue de la descripción se hará referencia al número de compuestos indicado a continuación. - - - - -

Compuesto 1

20. Acido alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-clorofenoxi)fenoxi $\sqrt{7}$ propiónico
p.f. 151-154°C

Compuesto 2

Acido alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\sqrt{7}$ propiónico
p.f. 166-169°C

Compuesto 3

Acido alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-yodofenoxi)fenoxi/propiónico

p.f. 108-115°C

Compuesto 4

5. alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-clorofenoxi)fenoxi/propionato de metilo

p.e. 224-230°C/3 mmHg

Compuesto 5

alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi/propionato de metilo

p.e. 245-247°C/4 mmHg

10. Compuesto 6

alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-clorofenoxi)fenoxi/propionato de etilo

p.e. 220-222°C/2 mmHg

Compuesto 7

15. alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi/propionato de etilo

p.f. 59-61°C

Compuesto 8

alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-yodofenoxi)fenoxi/propionato de etilo

lo

p.e. 245-247°C/3 mmHg

Compuesto 9

alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-clorofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propionato de n-propilo

p.f. 44,5-45,5°C

5. Compuesto 10

alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propionato de n-propilo

p.f. 36-37°C

Compuesto 11

10. alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propionato de isopropilo

p.e. 230-233°C/1 mmHg

Compuesto 12

15. alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-clorofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propionato de n-butilo

p.e. 204-207°C/3 mmHg

Compuesto 13

20. alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propionato de n-butilo

p.e. 225-228°C/1 mmHg

Compuesto 14

alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-clorofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propionato de bencilo
p.f. 90-93°C

Compuesto 15

5. alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propionato de bencilo
p.e. 215-219°C/1 mmHg

Compuesto 16

alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propionamida
p.f. 159-162°C

10. Compuesto 17

alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propionamida N,N-dietílica

Compuesto 18

15. p-cloroaniluro de alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propiónico
p.f. 64-66°C

Compuesto 19

alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-clorofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propionato sódico

Compuesto 20

20. alfa- $\overline{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\overline{7}$ propionato sódico

Compuesto 21

alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-yodofenoxi)fenoxi $\sqrt{7}$ propionato sódico

Compuesto 22

5. Sal dimetilamónica de ácido alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\sqrt{7}$ propiónico

Compuesto 23

alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi $\sqrt{7}$ propionato de alilo
p.f. 38-39°C

Compuesto 24

10. alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-clorofenoxi)fenoxi $\sqrt{7}$ propionato de isopropilo
p.e. 212-220°C/1 mmHg

15. Las composiciones herbicidas que contienen los compuestos preparados y utilizados según la presente invención que tienen la anterior fórmula (I) como ingredientes activos presentan excelentes actividades herbicidas como se ilustra en los Ejemplos de Ensayo descritos posteriormente. En particular, se observa que los compuestos presentan una actividad herbicida selectiva peculiar sobre hierbas gramíneas sin provocar actividad fitotóxica alguna en cultivos tales como algodón, soja, cebada, trigo, etc. Así, aprovechando las actividades herbicidas selectivas de los compues
- 20.

tos, las composiciones herbicidas preparadas y utilizadas se
gún esta invención hacen posible controlar sólo hierbas gra
míneas nocivas que crecen en cultivos de secano por aplica
ción de las composiciones según varias maneras de aplica
5. ción. Desde luego, las composiciones herbicidas preparadas
y utilizadas según la presente invención pueden también
aplicarse ampliamente a huertas, bosques, varias tierras no
agrícolas, arrozales (campos de regadío) además de a las
tierras de secano por medio de la elección adecuada del pro
10. ceso de aplicación, de la cantidad de la composición a uti
lizar, etc. Además, tales composiciones herbicidas pueden
aplicarse utilizando varias técnicas tales como tratamiento
del suelo, tratamiento foliar y similares, de manera simi
lar a las composiciones herbicidas convencionales, como es
15. bien conocido en la técnica. - - - - -

La dosis adecuada de aplicación varía según va
rios factores, tales como las condiciones climáticas, las
condiciones del suelo, la forma del producto químico, el
tiempo de aplicación, el método de aplicación o los tipos
20. de cultivos plantados a los que se aplica y las principales
hierbas a controlar. Usualmente, la cantidad de ingrediente
activo es de unos 0,1 a unos 1000 g por área (100 m²), pre
ferentemente de 1 a 500 g por área y, más preferentemente,
de 5 a 100 g por área. Especialmente, la cantidad del ingre
25. diente activo utilizada en las tierras de secano en que se
cultivan cebada o trigo es de 3 a 50 g por área y preferen-

temente de 5 a 20 g por área. - - - - -

El compuesto preparado y utilizado según esta invención puede dispersarse en agua para producir una dispersión acuosa. - - - - -

5. El compuesto preparado y utilizado según esta invención puede también formularse en varias formas tales como un concentrado emulsionable, un polvo humectable, una disolución miscible en agua, un polvo fino o gránulos por medio de la incorporación opcional y convencional 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 caolinita producida por Jeeklite Co.), un disolvente tal como n-hexano, tolueno, xileno, nafta disolvente, etanol, dioxano, acetona, isoforona, metilisobutilcetona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o agua, o un agente de actividad superficial, aniónico o no iónico, tal como un alquilsulfato sódico, un alquibencensulfonato sódico, lignin sulfonato 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 respecto al coadyuvante o coadyuvantes oscila entre unos 1 a 90 : 99 a 10 en peso y preferentemente de 1 a 70 : 99 a 30 en peso. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La composición herbicida preparada y utilizada según esta invención puede mezclarse o utilizarse también junto con otros productos químicos agrícolas adecuados, tales como otros herbicidas, insecticidas o fungicidas, o mezclada con un agente agrícola, tal como un fertilizante o un acondicionador del suelo o con tierra o arena, en el momento de la formulación o aplicación. A veces, tal uso conjunto determina mejores efectos. - - - - -

Los ejemplos típicos de las formulaciones herbicidas que contienen un compuesto preparado y utilizado según esta invención se indican a continuación. - - - - -

EJEMPLO 1 DE FORMULACION

- | | | | |
|-----|-----|---|-------------------|
| | (1) | alfa-4-(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi/propionato de metilo | 20 partes en peso |
| 15. | (2) | Xileno | 60 partes en peso |
| | (3) | Sorpol 2806B | 20 partes en peso |

(marca de una mezcla de un derivado de polioxi-etileno fenilfenol, un alquilariléter de polioxi-etileno, un alquilato de polioxi-etilensorbitán y un sulfonato alquilarílico producida por Toho Chemical Co., Ltd.) - - - - -

Los componentes (1) a (3) se mezclaron uniformemente para formar un concentrado emulsionable. - - - - -

EJEMPLO 2 DE FORMULACION

- | | | |
|----|---------------|-------------------|
| 5. | (1) Jeeklite | 78 partes en peso |
| | (2) Cenizas | 15 partes en peso |
| | (3) Lavelin S | 2 partes en peso |

(marca de un condensado de naftalensulfonato sódico-formaldehído producido por Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) - - - - -

- | | | |
|-----|-----------------|------------------|
| 10. | (4) Sorpol 5039 | 5 partes en peso |
|-----|-----------------|------------------|

(marca de un sulfato de alquilariléter de polioxi etileno producido por Toho Chemical Co., Ltd.) -

15. Los componentes (1) a (4) se mezclaron y la mezcla obtenida se mezcló entonces con alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi/propionato de etilo en una relación de 4:1 en peso para formar un polvo humectable. - - - - -

EJEMPLO 3 DE FORMULACION

- | | | |
|-----|----------------------------|-------------------|
| 20. | (1) Bentonita | 58 partes en peso |
| | (2) Jeeklite | 30 partes en peso |
| | (3) Ligninsulfonato sódico | 5 partes en peso |

Los componentes (1) a (3) se mezclaron y se granularon. Se roció sobre los componentes granulados para formar gránulos una disolución preparada por dilución de 7 partes en peso de alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-clorofenoxi)fenoxi/propionato de etilo con acetona. - - - - -

EJEMPLO 4 DE FORMULACION

- | | | |
|-----|--|-------------------|
| | (1) Acido alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi/propiónico | 3 partes en peso |
| | (2) Caolín | 50 partes en peso |
| 10. | (3) Talco | 46 partes en peso |
| | (4) Lavelin S | 1 parte en peso |

Los componentes (1) a (4) se mezclaron y se pulverizaron para formar un polvo fino. - - - - -

EJEMPLO 5 DE FORMULACION

- | | | |
|-----|---|-------------------|
| 15. | (1) alfa- $\sqrt{4}$ -(2-nitro-4-bromofenoxi)fenoxi/propionato sódico | 20 partes en peso |
| | (2) N-metil-2-pirrolidona | 15 partes en peso |
| | (3) Alquilariléter de polioxietileno | 5 partes en peso |
| | (4) Alcohol etílico | 60 partes en peso |

20. Los componentes (1) a (4) se mezclaron uniformemente para formar una disolución miscible en agua. - - - - -

La actividad herbicida del compuesto preparado y utilizado según esta invención se ensayó como se ilustra a continuación y los resultados obtenidos se dan también a continuación. - - - - -

5. EJEMPLO 1 DE ENSAYO

Cada semillera de 1/3.000 área (1/30 m²) se llenó con tierra para proporcionar condiciones de secano. Se sembraron cantidades predeterminadas de semillas de hierba de barnyard comestible, rábano y soja y se cubrieron con tierra que contenía semillas de "crabgrass" (Digitaria adscendens HENR.) carricera verde (Setaria viridis BEAUV.) y hierba de barnyard (Echinochloa crusgalli BEAUV.) como hierbas gramíneas, hasta un espesor de unos 1 cm. Tres días después del sembrado, se pulverizó sobre aquéllas una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos indicados en la Tabla 1 y el crecimiento de las hierbas y de los cultivos se valoró visualmente veinte días después de la pulverización. Los resultados se indican en la Tabla 1. El grado de inhibición del crecimiento indicado en la Tabla 1 se valoró en una escala de 10 grados, en que 10 indica que el crecimiento se había inhibido completamente y 1 indica ausencia de inhibición. - - - - -



TABLA 1

Grado de inhibición del crecimiento

<u>Compues</u> <u>to N°</u>	<u>Cantidad de</u> <u>ingrediente</u> <u>activo</u> (g/área)	<u>Hierba de</u> <u>barnyard</u> <u>comestible</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas</u> <u>gramíneas</u>
1	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
2	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
3	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
4	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
5	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
6	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
7	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
8	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
9	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
10	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
11	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10

TABLA 1 (continuación)

<u>Compuesto N°</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>			
		<u>Hierba de barnyard comestible</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Hierbas gramíneas</u>
12	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
13	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
14	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
15	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
16	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
17	100	10	1	1	10
	50	9	1	1	10
18	100	10	1	1	10
	50	8	1	1	10
19	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
20	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
21	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10
22	100	10	1	1	10
	50	10	1	1	10

TABLA 1 (continuación)

<u>Compues</u> <u>to N°</u>	<u>Cantidad de</u> <u>ingrediente</u> <u>activo</u> (g/área)	<u>Hierba de</u> <u>barnyard</u> <u>comestible</u>	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>			<u>Hierbas</u> <u>gramíneas</u>
			<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>		
23	100	10	1	1	10	
	50	10	1	1	10	
24	100	10	1	1	10	
	50	10	1	1	10	

EJEMPLO 2 DE ENSAYO

5. Cada maceta de 1/5.000 área (1/50 m²) se llenó con tierra para proporcionar condiciones de secano. Se sembraron cantidades determinadas de semillas de trigo, cebada y avena salvaje y se recubrieron con tierra hasta un espesor de unos 1 cm. Cuando la avena salvaje y los cultivos alcanzaron una etapa de tres hojas, se aplicó al follaje una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos indicados en la Tabla 2 en una cantidad predeterminada. Cuarenta días después del tratamiento con la dispersión, se valoró visualmente el crecimiento de las hierbas y de los cultivos y el grado de inhibición de crecimiento se valoró con la misma escala que en el Ejemplo 1 de Ensayo. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 2. - - - - -

TABLA 2

<u>Compuesto N°</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo (g/área)</u>	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>		
		<u>Cultivos</u>		<u>Hierbas</u>
		<u>Trigo</u>	<u>Cebada</u>	<u>Avena salvaje</u>
1	7,5	1	1	7
	10	1	1	7
	15	1	1	10
2	7,5	1	1	10
	10	1	1	10
	15	1	2	10
5	7,5	1	1	10
	10	1	1	10
	15	1	2	10
6	7,5	1	1	7
	10	1	1	9
	15	2	3	10
7	7,5	1	1	10
	10	1	1	10
	15	2	3	10
8	7,5	1	1	9
	10	1	1	10
	15	2	2	10
20	7,5	1	1	8
	10	1	1	10
	15	1	2	10

TABLA 2 (continuación)

<u>Compuesto Nº</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>		
		<u>Cultivos</u>		<u>Hierbas</u>
		<u>Trigo</u>	<u>Cebada</u>	<u>Avena salvaje</u>
alfa- $\sqrt{4}$ -(4-trifluo-	2	8	9	9
metilfenoxi)fenoxi	4	10	10	10
propionato de eti-	6	10	10	10
lo	8	10	10	10
alfa- $\sqrt{4}$ -(3,5-diclo-	2	10	10	10
ropiridil-2-oxi)fe-	4	10	10	10
noxi/propionato só-	6	10	10	10
dico	8	10	10	10

EJEMPLO 3 DE ENSAYO

- Cada maceta de 1/5.000 área (1/50 m²) se llenó con tierra para proporcionar condiciones de secano. Se sembraron cantidades predeterminadas de semillas de soja y se cubrieron con tierra hasta un espesor de unos 1 cm. Cuando la soja alcanzó la etapa de dos hojas, se aplicó al follaje una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos indicados en la Tabla 3 en una cantidad predeterminada. Veinticinco días después del tratamiento con la dispersión se valoró visualmente el crecimiento de la soja y el grado de inhibición del crecimiento (grado de fitotoxicidad) se valoró con la misma escala que en el Ejemplo 1 de Ensayo. Los resulta-
- 5.
- 10.

dos obtenidos se indican en la Tabla 3. - - - - -

TABLA 3

<u>Compuesto N°</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento (fitotoxicidad)</u>
		<u>Soja</u>
1	7,5	1
	15	1
	20	1
5	7,5	1
	15	1
	20	2
6	7,5	1
	15	1
	20	1
7	7,5	1
	15	2
	20	3
20	7,5	1
	15	1
	20	2
alfa- $\sqrt{4}$ -(2,4-diclorofenoxi)fenoxi/ $\sqrt{7}$ propionato de metilo	7,5	4
	15	4
	20	6

EJEMPLO 4 DE ENSAYO

Cada maceta de 1/5.000 área (1/50 m²) se llenó

- con tierra para proporcionar condiciones de secano. Se sembraron cantidades predeterminadas de semillas de hierbas [carricera de agua (Alopecurus geniculatus) y hierba de curandero (Agropyron repens)] y se recubrieron con tierra hasta un espesor de unos 1 cm. Cuando la carricera de agua alcanzó la etapa de dos a tres hojas y la hierba de curandero alcanzó la etapa de las cuatro a seis hojas, se aplicó al follaje una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos indicados en la Tabla 4, en una cantidad predeterminada.
- 5.
10. Cuarenta días después del tratamiento con la dispersión, se valoró visualmente el crecimiento de las hierbas y el grado de inhibición de crecimiento se valoró con la misma escala que en el Ejemplo 1 de Ensayo. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 4. - - - - -

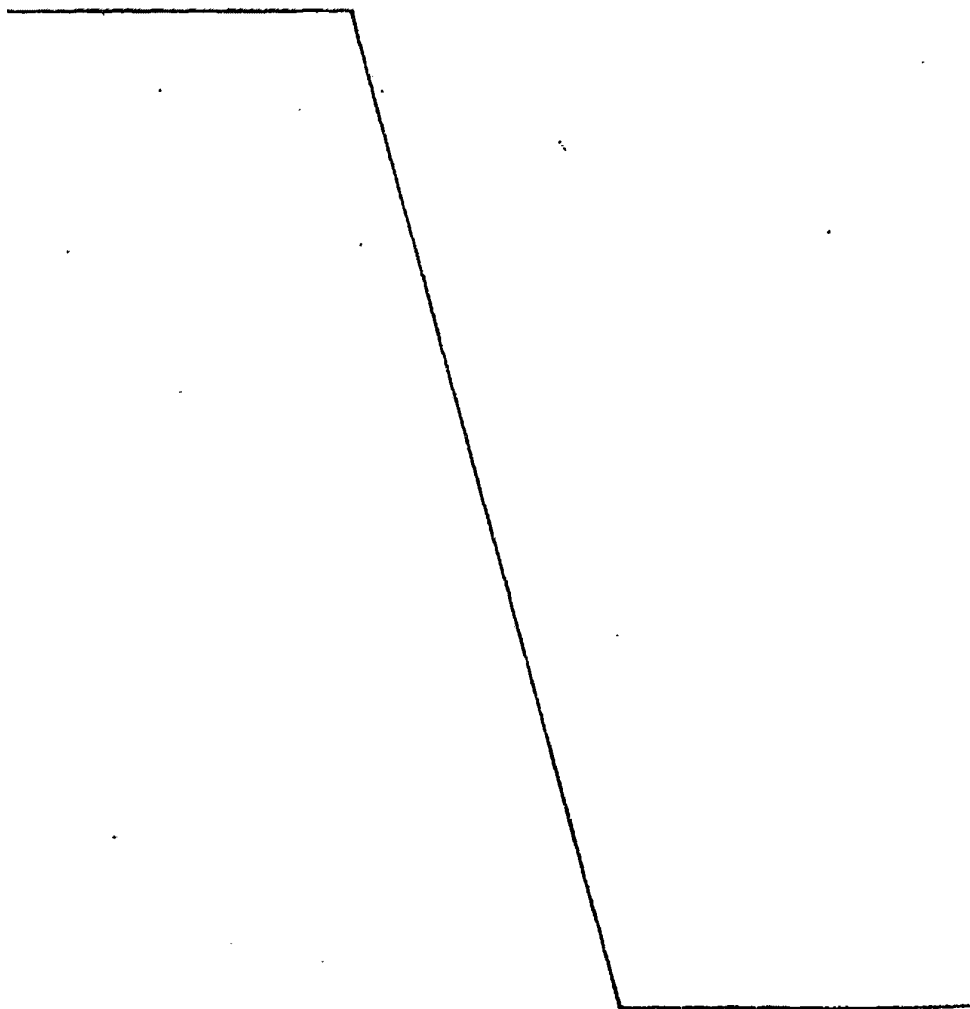
TABLA 4

<u>Compuesto N°</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo</u> (g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
		<u>Carricera de agua</u>	<u>Hierba de curandero</u>
7	8,5	9	6
	10	10	7
	20	10	9
alfa- <u>4</u> -(2,4-dicloro	8,5	5	2
fenoxi)fenoxi]propio	10	7	3
nato de metilo	20	9	3

15. Si bien la invención se ha descrito en detalle y

con referencia a realizaciones específicas de la misma re-
sultará evidente para los entendidos en la técnica que pue-
den realizarse varios cambios y modificaciones en ella sin
salir de su espíritu y alcance. - - - - -

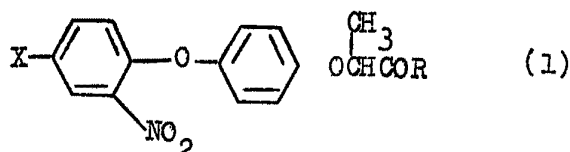
5. A los efectos consiguientes se declaran de nove-
dad y propiedad para España, sus territorios y plazas de su
beranía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de ácido alfa-[4-(2-nitro-4-halogenfenoxi)fenoxi]propiónico, sus sales y ésteres alquílicos, de la fórmula general (I)

5.



10.

donde X representa un átomo de cloro, bromo ó yodo, y

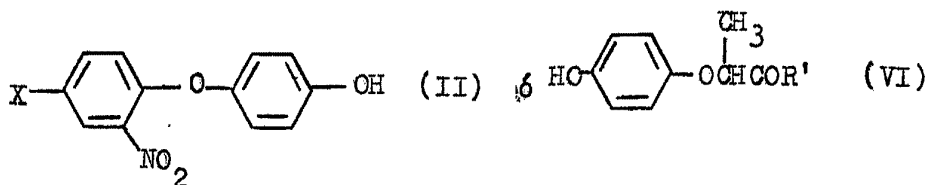
R es un grupo hidroxilo, un grupo -O-cación, un grupo alcoxi (C₁-C₄), o aliloxi, o benciloxi, o un grupo amino que puede estar sustituido con uno ó varios grupos alquilo (C₁-C₄), o un

15.

grupo anilino que puede estar sustituido con un átomo de cloro,

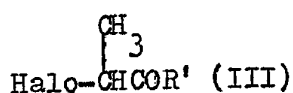
que constituye la materia activa en la composición de productos para controlar hierbas nocivas, caracterizado porque, en una primera etapa, se hace reaccionar un hidroxid derivado de la fórmula

20.

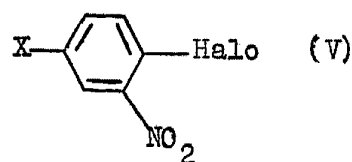


25.

respectivamente con un derivado halogenado de la fórmula



ó



5.

en cuyas fórmulas

X es como se ha definido antes,

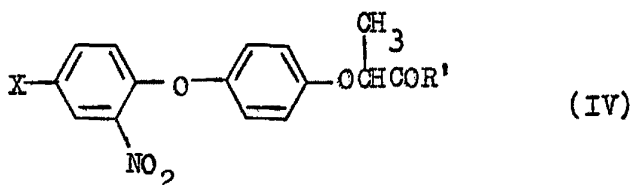
10.

R' es un grupo alcoxi (C₁-C₄), un grupo aliloxi ó benciloxi, o un grupo amino que puede estar substituido con uno o varios grupos alquilo (C₁-C₄) ó un grupo anilino que puede estar substituido con un átomo de cloro, y

15.

Halo representa un átomo de halógeno, conduciéndose la reacción, en ambos casos, a temperaturas entre 40 y 150°C, en un medio disolvente inerte y en presencia de un compuesto formada de sal con el hidrácido (Halo-H), generado en la reacción, preferentemente un compuesto básico de catión alcalino, alcalino térreo, o portador de un grupo amonio, ó una amina orgánica, y, el producto resultante de ambas reacciones, de fórmula (IV)

20.



25.

se hidroliza, opcionalmente, en una segunda etapa, en su correspondiente ácido, de la fórmula general (I), que eventualmente se neutraliza para formar sus sales respectivas. - - - - -

5. 2.- Procedimiento para la preparación de ácido alfa-[4-(2-nitro-4-halogenfenoxi)fenoxi]propiónico, sus sales y ésteres alquílicos. - - - - -

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 5 Abril 1978

P. a.

M.ª LUISA ISERN CUYAS

P. P.

Firmado: JOSE F. NIETO