



ESPAÑA

- 5 OCT. 1978

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

19 ES

11 NUMERO	459.004
21	
22 FECHA DE PRESENTACION	20 Mayo-1.977

10 A1

PATENTE DE INVENCION

90 PRIORIDADES:	92 FECHA	93 PAIS
91 NUMERO		
P 26 23 556,5	26-Mayo-1.976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C, C07D/401N	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL ACIDO FENOXI-FENOXIPROPIONICO".

71 SOLICITANTE (ES)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D-6230 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana)

72 INVENTOR (ES)

1) Dr. Manfred Koch	4) Dr. Heinrich Leditschka	alemana, han cedido sus derechos (Ley 25-7-1.957)
2) Dr. Reinhard Handts	5) Dr. Helmut Köcher	
3) Dr. Gerhard Hörlein	6) Dr. Peter Langelüddeke	
	1) a 6) de nacionalidad	

73 TITULAR (ES)

El mismo solicitante

74 REPRESENTANTE

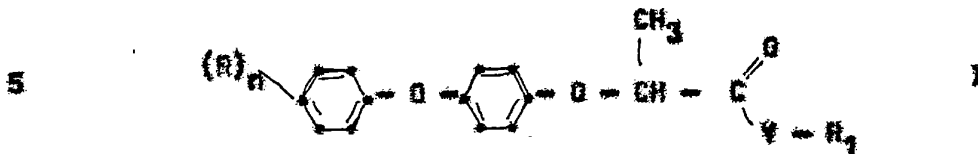
D. Pablo Agudo Obregón

POOR
QUALITY

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL ACIDO FENOXI-FENOXIPROPIONICO".

Memoria descriptiva

Objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de nuevos derivados del ácido 2-(4'-fenoxi-fenoxi)propionico de la fórmula general I

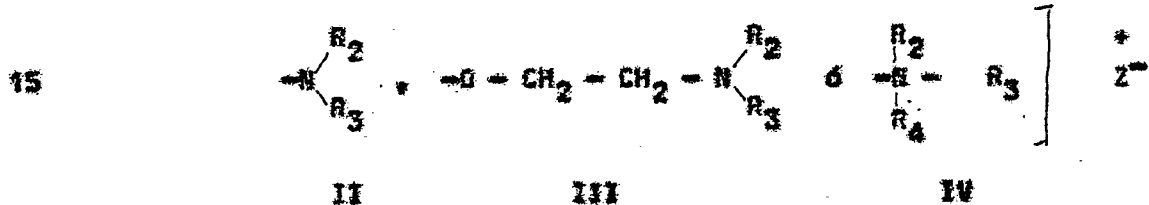


en la que significan R substituyentes iguales o diferentes del grupo, que comprenderá Halógeno, alquilo-(C₁-C₄) ó alcoxi -(C₁-C₄)

Y = O ó S

10 n las cifras 1 y 2, así como

R₁ a) alquilo (C₁-C₁₂) lineal o ramificado, que está substituído por ciclohexilo, halogenfenilo, nitrofenilo, alquilo fenilo-(C₁-C₄), un resto de la fórmula

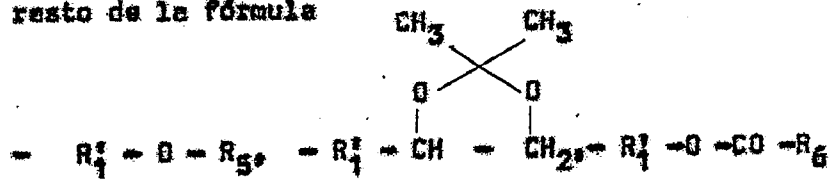


o en la posición segunda u otra más alejada respecto a Y está substituído una o varias veces por restos iguales o diferentes

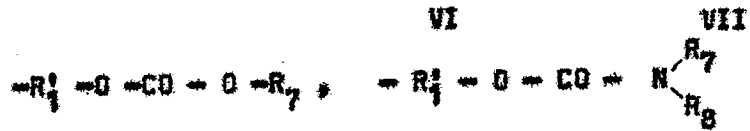
POOR QUALITY

del grupo hidroxilo, halógeno, rodano o fenilo,

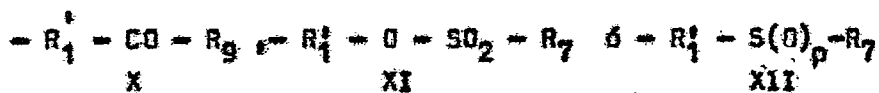
- 20 b) Monoalquilociclohexilo o Di-(C₁-C₄) alquilociclohexilo,
 c) Ciclohexenilo o alquenilo -(C₃-C₄), que está sustituido por halógeno, hidroxilo, fenilo, halogenfenilo o alquilfenilo -(C₁-C₄),
 d) Naftilo o fenilo, que está sustituido eventualmente una o varias veces por alquilo-(C₁-C₄), halogenalquilo -(C₁-C₃), CF₃, NO₂, CN, SCN, CHO, Alcoxi -(C₁-C₃), alcoxycarbonilo, (C₁-C₃), aminocarbonilo, di-(C₁-C₄) alquilamino, alquiltio-(C₁-C₂) y pueda contener además halógeno;
 25 además, en caso de que Y = O,
 e) Alquinilo (C₃-C₆) lineal o ramificado, sustituido eventualmente una o dos veces por alquilo -(C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), halógeno, fenilo, halogenfenilo o alquilfenilo-(C₁-C₄),
 30 f) Haloganciclohexilo, que está sustituido eventualmente por alquilo-(C₁-C₄),
 g) Un resto de la fórmula



40



POOR QUALITY

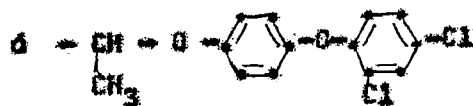
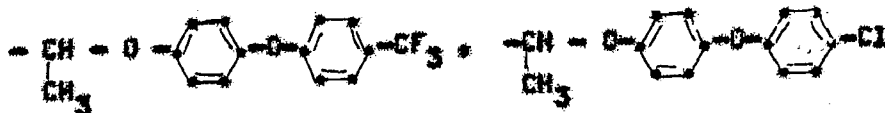


- h Alquilo-(C₁-C₂) sustituido por furilo, tetrahydrofurilo, piridilo u oxiranelo.
- 45 i) Alquilo-(C₂-C₄) sustituido por 3-7 átomos de cloro y/o átomos de flúor, así como en caso de que Y = S
- k) Alqueno-(C₃-C₄); significan
- 50 R₂ Hidrógeno, alquilo-(C₁-C₄), alcoxi -(C₁-C₄), hidroxietilo o clorotilo,
- R₃ Hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), clorotilo, fenilo, halogeno fenilo, alquilfenilo (C₁-C₄), hidroxietilo o acilo-(C₁-C₄) alifático,
- 55 R₂ y R₃ conjuntamente una cadena de hidrocarburo saturado o no saturada con 2, 4 ó 5 miembros, en la que un átomo de carbono puede estar sustituido eventualmente por -O-, -CO-, -N-, -NH-, ó -N-(C₁-C₄) alquilo.
- 60 R₄ Hidrógeno o alquilo-(C₁-C₄)
- Z el anión de un ácido inorgánico u orgánico,
- R₁ Alqueno- (C₁-C₁₂) lineal o ramificado,
- R₅ Alquilo-(C₁-C₈), halogenoalquilo (C₁-C₄), alcoxi alquilo (C₂-C₈), alcoxi alcoxi alquilo-(C₃-C₁₂), hidroxietilo ó eventualmente fenilo sustituido una o dos veces por halógeno y/o alquilo (C₁-C₃),
- 65

POOR
QUALITY

R₆ Hidrógeno, alquilo-(C₁-C₄), halogenalquilo-(C₁-C₄), fe
nile sustituido eventualmente por halógeno, nitro y/o
alquilo-(C₁-C₄) o un resto de la fórmula

70



75

R₇ Alquilo -(C₁-C₄), fenilo, halogenfenilo, nitrofenilo o
alquilfenilo-(C₁-C₄),

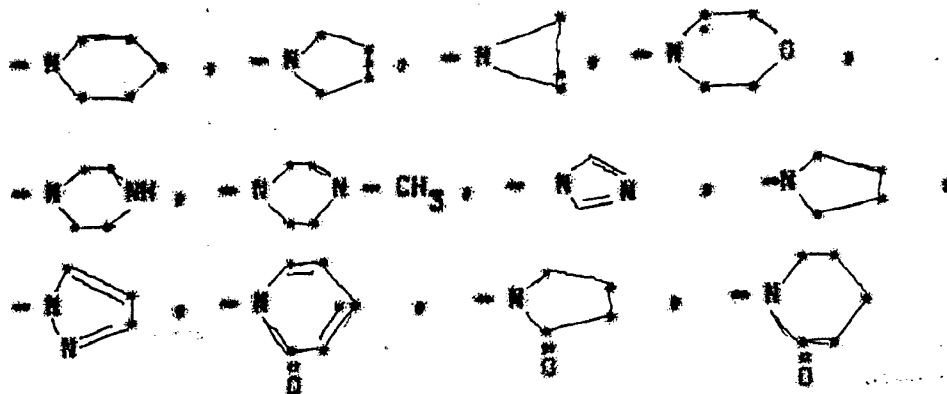
R₈ Hidrógeno, alquilo-(C₁-C₄) ó alcoxi-(C₁-C₄),

R₉ Alquilo-(C₁-C₄) y

P 0, 1 ó 2.

80

Ejemplos relativos a la fórmula $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$, en los que R₂ y R₃
forman una cadena cerrada, con los siguientes:



85

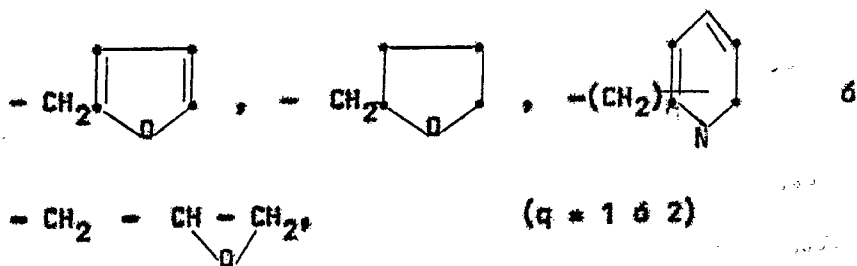
Los grupos correspondientes pueden presentarse también en los
restos de las fórmulas III y IV.

"Halógeno" significa preferentemente flúor, cloro y/o bromo;
Z sustituye especialmente a Cl-, Br-, HSO_3 , Metansulfonato,
90 stansulfonato, p-toluensulfonato, acetato y tricloracetato.

Son especialmente preferidos los compuestos de la
fórmula I, en los que $(R)_n$ significa 1 a 2 átomos de halóge
no, preferentemente Cl ó Br, en la cuarta y/o segunda posición,
Y Oxígeno,

- 95 R_1 a) Alquilo-(C_1-C_8) lineal o ramificado, que está sustitui
do por ciclohexilo, halogenfenilo, alquifenilo-(C_1-C_4),
por un resto de la fórmula II, III ó IV, ó una o dos
veces por hidroxí halógeno en la segunda posición o en
otra más alejada respecto a Y,
- 100 b) Halogenciclohexilo, Alquilociclohexilo-(C_1-C_4),
c) Ciclohexenilo, halogeno-(C_3-C_4)-alquenilo, hidroxí-
(C_3-C_4), alquenilo o fenil-(C_3-C_4) alquenilo;
d) Alquínilo-(C_3-C_6), 4-halogenbutin-2-ilo, alcoibutin-
2-ilo-(C_1-C_2), sustituido en primera posición una o dos
105 veces por alquilo-(C_1-C_4), fenilo, halogenfenilo o
alquifenilo-(C_1-C_2).
- e) Un resto de la fórmula V, VI, VII, IX, X ó XII,
f) Fenilo, que puede estar sustituido eventualmente por
alquilo-(C_1-C_4), CF_3 , NO_2 , alcoxi (C_1-C_3), alcocicar-
110 bonilo-(C_1-C_3) ó dimetilamino y además puede contener
1 ó 2 átomos de cloro o de bromo,
g) Un resto de la fórmula

POOR
QUALITY



115

h) Trifluor-etilo, tetrafluorpropilo o pentafluorpropilo;

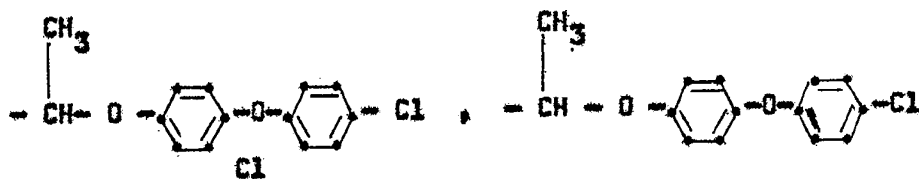
R₂ Hidrógeno, alquilo-(C₁-C₄), ó cloreto,

R₃ Hidrógeno, alquilo-(C₁-C₄), cloreto, fenilo, halogenfe
nilo, alquilfenilo-(C₁-C₄) o acilo-(C₁-C₄) alifático.

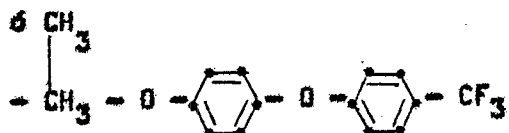
120 R₄ Alquileno-(C₁-C₈) lineal o ramificado,

R₅ Alquilo-(C₁-C₆), halogenalquilo-(C₁-C₄), alcóxietilo-
(C₁-C₆), alcóxietoxietilo-(C₁-C₆), hidroxietilo, fenilo
sustituido eventualmente una o dos veces por halógeno y/o
alquilo -(C₁-C₃),

125 R₆ Alquilo-(C₁-C₄), halogenalquilo-(C₁-C₂), fenilo sustituido
eventualmente por halógeno y/o alquilo-(C₁-C₂), o un
resto de la fórmula



130



R₇ Alquilo-(C₁-C₄), fenilo, clorfenilo o alquilfenilo-(C₁-C₂).

R₈ = H ó Alquilo-(C₁-C₄)

135 y R₂ + R₃, R₄, R₅, Z y p tienen los significados indicados.

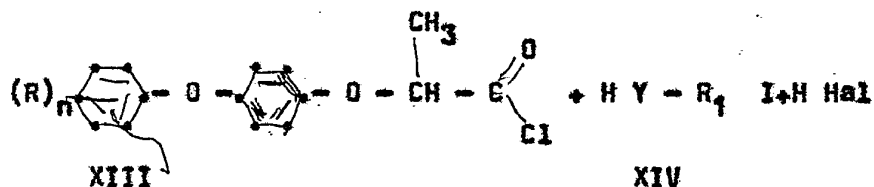
En relación con Y = azufre, R₁ significa preferentemente halogenuillo-(C₁-C₆) ó alquenoilo-(C₃-C₄).

La obtención de los compuestos según la invención de la fórmula I tiene lugar de la forma conocida en relación con compuestos análogos:

140

a) Haciendo reaccionar los halogenuros del ácido 2-(4'-fenoxifenoxi)-propiónico de la fórmula XIII, fácilmente accesibles mediante halogenación de ácidos 2-(4'-fenoxifenoxi)-propiónicos sustituidos correspondientemente, con compuestos hidroxilo- o tio- de la fórmula XIV en presencia o ausencia de medios fijadores de ácido se obtienen los compuestos de la fórmula I según la ecuación siguiente:

145



150

La reacción se efectúa en disolventes apróticos por ejemplo hidrocarburos como tolueno o benceno; hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno; nitrilos alifáticos del ácido carboxílico como acetoni-trilo y éteres como tetrahidrofurano, pero preferentemente en benceno o tolueno a temperaturas de -20°C hasta el punto de ebullición del disolvente. Como medios fijadores de ácido se utilizan preferentemente aminas terciarias como trietilamina y piridina.

155

160

Si en el caso de los compuestos utilizados de la fórmula XIV se trata de aquéllos en los que el resto R_1 está sustituido por un resto de la fórmula II ó III, ellos pueden hacerse reaccionar sin medios fijadores de ácido. En especial, si R_2 ó R_3 o ambos representan hidrógeno, se utilizan para la reacción los compuestos de la fórmula XIV como hidróhalogenuros, a fin de evitar una N-acilación.

165

Si R_1 representa en la fórmula general XIV un resto arilo sustituido, los compuestos de la fórmula I se obtienen preferentemente según el método señalado anteriormente.

170 b)

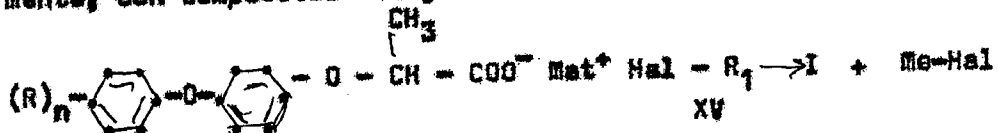
La obtención de compuestos de la fórmula I puede tener lugar también mediante la esterificación de las sustancias de partida XIV con ácidos 2-[4'-fenoxifenoxi]-propiónicos eventualmente sustituidos. En este caso se trabaja preferentemente bajo la adición de catalizadores ácidos como por ejemplo ácido sulfúrico concentrado ó ácido toluensulfónico en presencia de un disolvente orgánico de ebullición azeotrópica con agua, como el cloroformo o benceno.

175

c) La obtención de los compuestos de la fórmula I con $Y = O$ se consigue también haciendo reaccionar sales de los ácidos

180

2-[4'-fenoxi-fenoxi]-propiónicos, sustituidos correspondientemente, con compuestos halogenados sustituidos de la fórmula XV:



(Me⁺ = Cation alcalino o cation de NH₄⁺)

210 mula I, obtenidos en la primera fase, por ejemplo mediante
adicionamiento de halógeno, ácido halógeno o agua a compues-
tos de la fórmula I, que contienen enlaces dobles o triples
olefínicos, mediante sustitución nucleófila en compuestos
sustituidos por halógeno en el resto éster, mediante oxida-
ción de compuestos tioalcoholados en el resto éster, median-
215 te alcoholación y acilación de compuestos sustituidos por
hidroxi se pueden obtener otros compuestos de la fórmula I.
Los compuestos según la invención son eficaces desde el punto de
vista herbicida contra un amplio espectro de hierbas perjudicia-
les; al mismo tiempo son bien tolerados por plantas de cultivo
220 dicotiledóneas y diferentes tipos de cereales. Por ello son ade-
cuadas para combatir selectivamente hierbas perjudiciales en cul-
tivos útiles.

Por esta razón son asimismo objeto de la invención agen-
tes herbicidas que contienen compuestos de la fórmula I como sus-
225 tancias activas junto a medios auxiliares habituales de formula-
ción y sustancias inertes, así como la utilización de compuestos
de la fórmula I para combatir hierbas malas.

Los agentes según la invención contienen las sustancias
activas de la fórmula I en general en un 2 a un 95 % de peso.
230 Pueden aplicarse como polvos humectables, concentrados emulsio-
nables, soluciones pulverizables, polvos proyectables o granula-
dos en las preparaciones habituales.

Polvos humectables son preparados dispersables de forma

homógena en agua, que junto a la sustancia activa, además
235 de un diluyente o sustancia inerte, contienen además humeg-
tantes, por ejemplo alquifenoles polioxetilizados, olei-
laminas o estearilaminas polioxetilizadas, alquilsulfonatos
o alquil-fenil-sulfonatos, y dispersantes, por ejemplo sodio
ligninsulfónico, sodio 2-2'-dinaftilmetan-6-6'-disulfónico,
240 o también sodio oleilmetil-aurfínico.

Concentrados emulsionables se obtienen mediante
disolución de la sustancia activa en un disolvente orgáni-
co, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xilol
o también sustancias aromáticas de punto superior de ebullición.

245 Polvos proyectables se obtienen mediante moltura-
ción de la sustancia activa con sustancias sólidas, fina-
mente distribuidas, por ejemplo talco, arcillas naturales,
como caolina, bentonita, pirofilita o tierra de infusorios.

Soluciones pulverizables, como se manejan muchas
250 veces en botes pulverizadores, contienen la sustancia acti-
va disuelta en un disolvente orgánico; junto a esto, se encuen-
tra por ejemplo como agente expansivo una mezcla de hidrocar-
buros fluorclorizados y/o bióxido de carbono.

Los granulados se pueden producir o bien mediante
255 pulverización de la sustancia activa sobre material inerte
granulado, adsorbente o mediante aplicación de concentrados
de sustancia activa por medio de adhesivos, por ejemplo polial-
cohol vinílico, sodio poliacrílico o también aceites mine-

260 tales sobre la superficie de sustratos, como arena, caolin₁ tas, o de material inerte granulado.

También pueden producirse sustancias activas adecuadas en la forma habitual para la obtención de granelas de fertilizantes si se desean mezclados con abono.

265 En el caso de agentes herbicidas las concentraciones de sustancias activas en las formulaciones habituales en el comercio pueden ser diferentes.

270 En polvos humectables la concentración de sustancia activa varia por ejemplo entre un 10% y 95 % aproximadamente, el resto comprende los aditivos de formulación señaladas anteriormente. En el caso de concentrados emulsionables la concentración de sustancia activa es de un 10 % a un 80 % aproximadamente. Formulaciones pulverulentas contienen la mayor parte de las veces 5 a 20 % de sustancia activa, las soluciones pulverizables un 2 a un 20 % aproximadamente. 275 En el caso de granulados el contenido de sustancia activa depende en parte de si el compuesto eficaz se da en estado líquido o sólido y de qué medios auxiliares de granulación, cargas etc se utilizan.

280 Para la aplicación los concentrados habituales en el comercio se diluyen eventualmente de forma usual, por ejemplo en el caso de polvos humectables y concentrados emulsionables por medio de agua. Las preparaciones pulverulentas y granuladas así como las soluciones pulverizables no se

285 diluyen más con otras sustancias inertes antes de su aplica
ción. Con las condiciones externas como temperatura, humedad
etc varía la cantidad de aplicación requerida. Estas puede
oscilar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 0,1 kg/ha
y 10 kg/ha de sustancia activa, pero preferentemente fluctúa
290 entre 0,1 y 3 kg/ha. Las sustancias activas según la invon
ción pueden combinarse con otras herbicidas e insecticidas
del suelo.

Ejemplos de formulación.

Ejemplo A

Un concentrado emulsionable se obtiene a partir de
295 15 partes de peso de sustancia activa
75 partes de peso de ciclohexanona como disolvente
10 partes de peso de nonilfenol oxetilizado (10 NeO) como
emulsionante.

Ejemplo B

300 Un polvo proyectable se obtiene, mezclando
10 partes de peso de sustancia activa y
90 partes de peso de talco como sustancia inerte,
y se tritura en un molino de percusión.

Ejemplo C

305 Un polvo humectable, fácilmente dispersable en agua, se obtie
na, mezclando
25 partes de peso de sustancia activa
64 partes de peso de cuarzo que contiene caolina como sustan
cia inerte

310 10 partes de peso de sodio lignilsulfónico y
1 parte de peso de sodio oleilmetiltaátrico como humec-
tante y dispersante
y se muele en un molino de púas.

Ejemplo D

315 Un granulado comprende por ejemplo aproximadamente
2 - 15 partes de peso de sustancia activa
98 - 85 partes de peso de materiales granulados inertes como
por ejemplo atapulgita, piedra pómez y
arena de cuarzo.

320 EJEMPLOS DE OBTENCION

Ejemplo 11 (Variante A)

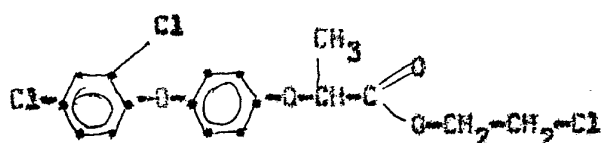
Ester (2-clor-etil-1-ilico) del ácido 2-(4'-2"-4"-diclorfenoxi)-
fenoxi/7-propiónico.

A una solución de 0,06 Mol = 4,83 g de etilendiamhidrina
325 (2-clor-etanol) y 0,06 Mol = 6,06 g de trietilemina en 50 ml
de tolueno absoluto se añade a gotas a la temperatura ambien-
te una solución de 0,06 Mol = 20,73 g de cloruro de ácido
2-(4'-2"-4"-diclorfenoxi)-fenoxi/7-propiónico, obtenido a
partir del ácido 2-(4'-2"-4"-diclorfenoxi)-fenoxi/7-propió-
nico y cloruro de tionilo, en 50 ml de tolueno absoluto.

330 Tras la adición se agitan durante una hora a 50°C. El sedi-
mento de hidrocioruro de trietilemina se separa mediante fil-
tración, el producto filtrado es lava con sosa cáustica di-
luída, a continuación con agua. La solución de tolueno se

335 seca sobre sulfato sódico, a continuación el disolvente se separa mediante destilación en el vacío. Se obtienen 21,25 g = 91% de la teoría de éster (2-clor-et-1-ílico) del ácido 2-[4'-(2'',4''-diclorfenoxi)-fenoxi]-propiónico con el índice de refracción $n_D^{24} = 1,5672$.

340



Ejemplo 2 (Variante B)

Éster (2-metoxi-et-1-ílico) del ácido 2-[4'-(4''-clorfenoxi)-fenoxi]-propiónico.

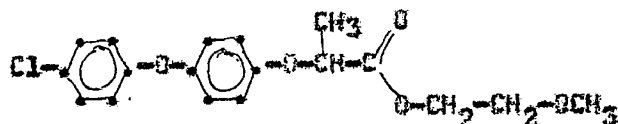
345

0,1 Mol = 22,05 g de 4-(4''-clorfenoxi)-fenol y 0,1 Mol = 13,6 g de carbonato potásico en 100 ml de dimetilformamida se calientan durante 2 horas a 100°C, a continuación se añade a gotas a 60°C 0,1 Mol = 21,1 g de éster (2-metoxi-et-1-ílico) del

350

ácido 2-bromopropiónico y se agita la mezcla durante 6 horas a 120°C. Después de separar el sedimento salino mediante filtración se destila el disolvente en vacío y el resto se destila en alto vacío fraccionadamente. Se obtienen 28,7 g = 82% de la teoría de éster (2-metoxi-et-1-ílico) del ácido 2-[4'-(4''-clorfenoxi)-fenoxi]-propiónico con el punto de ebullición 176°C/ 0,5 Torr y con el índice de refracción $n_D^{25} = 1,5460$.

355



360 Ejemplo 3: (Variante C).

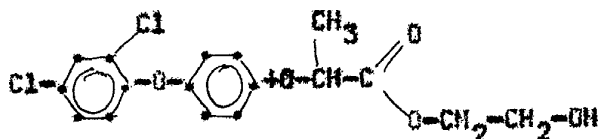
Semi-éster glicólico del ácido 2-(4'-(2'',4''-diclorfenoxi)-fenoxi)-propiónico.

0,4 Mol = 131 g de ácido 2-(4'-(2'',4''-diclorfenoxi)-fenoxi)-propiónico se neutralizan con 400 ml de IN-sosa caústica.

365 A continuación el agua se separa mediante destilación en vacío. A la sal sódica del ácido 2-(4'-(2'',4''-diclorfenoxi)-fenoxi)-propiónico se añaden 200 ml de etilenclorhidrina (2-clor-etanol) y la suspensión se calienta durante 3 horas bajo reflujo. Después de separar la etilenclorhidrina ex-

370 dentes mediante destilación en el vacío, el residuo se extrae varias veces con tolueno, a continuación se separa el disolvente mediante destilación y se destila el residuo oleoso en alto vacío. Se obtienen 128,3 g = 86 % de la teoría del semi-éster glicólico del ácido 2-(4'-(2'',4''-diclorfenoxi)-fenoxi)-propiónico del punto de ebullición 232°C/0,04 mm.

375



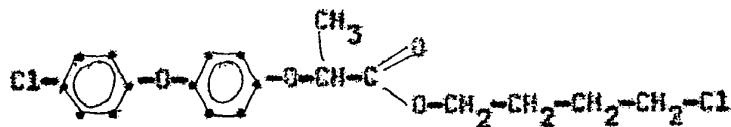
Ejemplo 4: (Variante D)

380 Ester (4-clor-but-1-ílico) del ácido 2-(4'-(4''-clorfenoxi)-fenoxi)-propiónico.

24,4 g = 0,08 Mol del ácido 2-(4'-(4''-clorfenoxi)-fenoxi)-propiónico, 19,8 g = 0,1 Mol de 4-clorbutanol y 2 ml de ácido sulfúrico concentrado se calientan en 40 ml de cloroformo bajo

385 destilación azeotrópica del agua de reacción durante 6 horas
 bajo reflujo. Tras el enfriamiento se lava dos veces con 100
 ml de agua, se neutraliza con una solución de bicarbonato y
 se lava con agua sin sal. Después del secado sobre cloruro de
 calcio y la separación del disolvente mediante destilación se
 390 obtienen 27,0 g = 88 % de la teoría de éster (4-clor-but-1-
 ílico) del ácido 2-[4'-(4"-clorfenoxi)-fenoxi]-propiónico
 con el índice de refracción $n_D^{24} = 1,5517$

395

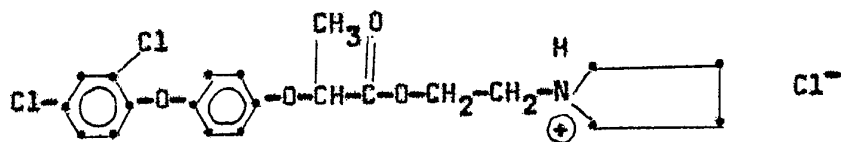


Ejemplo 5:

Hidrocloruro del éster (2-pirrolidino-et-1-ílico) del ácido
 2-[4'-(2'',4''-diclorfenoxi)-fenoxi]-propiónico.

A una solución de 0,06 Mol = 6,9 g de 2-pirrolidinoetanol en
 400 50 ml de tolueno absoluto se añade a gotas a la temperatura
 ambiente 0,06 Mol = 20,73 g de cloruro del ácido 2-[4'-(2'',4''-
 diclorfenoxi)-fenoxi]-propiónico, disueltos en 30 ml de tolueno
 absoluto. Tras la adición se vuelve a agitar durante una
 hora a 60°C. Tras el enfriamiento hasta 0°C el sedimento for-
 mado se separa mediante filtración y se recristaliza a partir
 405 de acetona. Se obtienen 21,0 g = 76 % de la teoría de hidro-
 cloruro del éster (2-pirrolidino-et-1-ílico) del ácido
 2-[4'-(2'',4''-diclorfenoxi)-fenoxi]-propiónico del punto de
 fusión 150°-162°C.

410



Ejemplo 6: (Variante E).

Ester (2-dimetil-amino-et-1-flico) del ácido 2-(4'-(4"-clorfe noxi)-fenoxi)-propiónico.

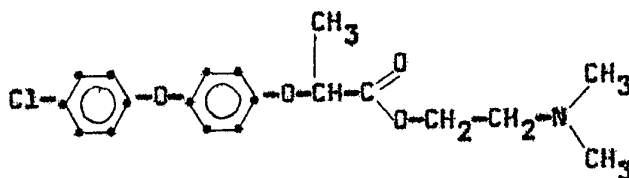
415

A una solución de 0,08 Mol = 7,12 g de 2-dimetilaminoetanol en 50 ml de tolueno absoluto se añade a gotas a la temperatura ambiente 0,08 Mol = 24,8 g de cloruro del ácido 2-(4'-(4"-clorfenoxi)-fenoxi)-propiónico, disueltos en 30 ml de Tolueno. Tras la adición se agita durante una hora a 50°C. A continuación se añaden 100 ml de una solución de N-carbonato potásico y se agita durante una hora a la temperatura ambiente. Después de lavarlo con agua se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico. Después de la extracción del disolvente se destila fraccionadamente. Se obtienen 25,5 g = 88 % de la teoría del éster (2-dimetil-amino-et-1-flico) del ácido 2-(4'-(4"-clorfenoxi)-fenoxi)-propiónico del punto de ebullición 182°C/0,1 mm

420

425

430



Ejemplo 7 (Variante F).

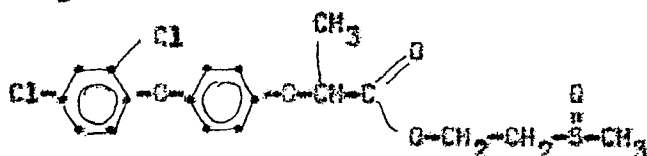
Ester (2-metil-sulfinil-et-1-flico) del ácido 2-(4'-(2",4"-diclorfenoxi)-fenoxi)-propiónico.

435 A una solución de 18 g = 0,045 Mol de éster (2-metilsulfinil-etil-ílico) del ácido 2-(4'-(2",4"-diclorfenoxi)-fenoxi)-propiónico (ejemplo 52) en 50 ml de cloroformo se añada a gotas a -20°C una solución de ácido 3-clorperbenzico (11,95 g de producto comercial al 65%) en 50 ml de cloroformo. Tras la adición se sigue agitando durante dos horas a -20°C. Tras la separación del sedimento de ácido 3-clorbenzico mediante filtración se lava la fase orgánica con una solución de hidrogenocarbonato sódico y agua y se seca sobre sulfato sódico. Tras la separación del disolvente mediante destilación en el vacío se obtienen 17,1 g = 91 % de la teoría del éster (2-metilsulfinil-etil-ílico) del ácido 2-(4'-(2",4"-diclorfenoxi)-fenoxi)-propiónico con el índice de refracción $n_D^{23} = 1,5781$.

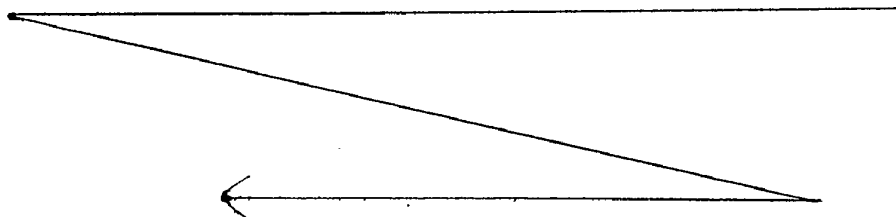
440

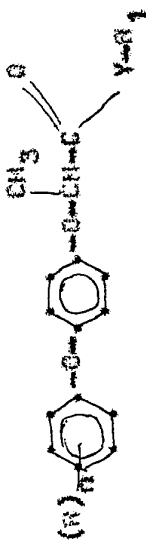
445

450



De forma análoga se obtiene el correspondiente compuesto sulfonilo (ejemplo 53) bajo aplicación de un excedente en una cantidad de 2,2 veces de ácido 3-clorperbenzico a temperatura ambiente. (Ejemplo 53)






455

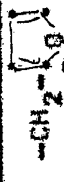




Ejemplo	(R) _n	Y	R ₁	p.e./p.C ₁₀ /Análisis	Variante
8	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ Cl	p.f. 489C	A
9	4-Br-2-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ Cl	n _D ²⁰ = 1,5715	A
10	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ Cl	p.C ₁₀ ,1 = 1862	A
11	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ Cl	p.C ₁₀ ,02 = 1862	A
12	4-Cl	0	-CH(CH ₃)CH ₂ Cl	n _D ²⁴ = 1,5514	A
13	4-Cl	0	-CH(CH ₂ Cl) ₂	n _D ²⁴ = 1,5568	A
14	4-Br-2-Cl	0	-CH(CH ₃)CH ₂ Cl	n _D ²⁰ = 1,5665	A
15	4-Br-2-Cl	0	-CH(CH ₂ Cl) ₂	n _D ²⁰ = 1,5752	A
16	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ Br	pf. 56-570D	A
17	4-Cl	0	-CH-CHBr-CH ₂ Br	n _D ²⁴ = 1,5866	A
18	2-Br-4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ Br		A
19	2-Br-4-Cl	0	-CH ₂ -CHBr-CH ₂ Br		A
20	4-Cl	0	-CH ₂ -CHCl-CH ₂ Cl	n _D ²³ = 1,5501	A
21	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CHBr-CH ₂ Br	n _D ²³ = 1,5856	A
22	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CHCl-CH ₂ Cl	n _D ²³ = 1,5750	A
23	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ Br	n _D ²⁴ = 1,5750	A

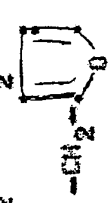

46D

46S

470

475	Ejemplo	(R) _n	Y	R ₁	p. de F. p. C./n _D /Análisis	Variante
	24	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	n _D 25 = 1,5562	A
	25	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ Cl		A
	26	2,4-Cl ₂	0	-CH(CH ₂ Cl) ₂	n _D 24 = 1,5679	A
	27	2,4-Cl ₂	0	-CH(CH ₃)CH ₂ Cl	n _D 24 = 1,5610	A
480	28	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ CF ₃	PF. 459C	A
	29	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CF ₂ -CF ₂ H	n _D 23 = 1,5219	A
	30	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃	n _D 23 = 1,5047	A
	31	4-Cl	0	-CH ₂ -CF ₃	PF. 529-539C	A
	32	4-Cl	0	-CH ₂ -CF ₂ -CF ₂ H	n _D 24 = 1,5135	A
485	33	4-Cl	0	-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃	n _D 24 = 1,4952	A
	34	4-Br-2-Cl	0	-CH ₂ -CF ₃	n _D 25 = 1,5349	A
	35	4-Br-2-Cl	0	-CH ₂ -CF ₂ -CF ₂ H		A
	36	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	n _D 24 = 1,5540	B
	37	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃	n _D 25 = 1,5457	A
	38	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃		A
490	39	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ Cl	P. C. 0,07; 2039C	A
	40	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ - 	n _D 24 = 1,5612	A







Ejemplo	(R) _n	Y	R ₁	p.f./p.c/n _D /nmolesio	Variante
41	2,4-Cl ₂	0			A
495	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH-CH ₂	n _D ²⁴ = 1,5678	A
43	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-	n _D ²⁵ = 1,5793	A
44	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	n _D ²⁵ = 1,5712	D
45	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH=CH-	n _D ²⁵ = 1,5971	A
46	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -O- 	n _D ^{29,5} = 1,5904	A
47	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -O- 		A
48	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH-O- 	n _D ^{29,5} = 1,5695	A
49	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH-O- 		A
50	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH		C


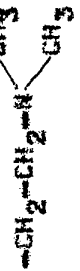
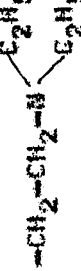

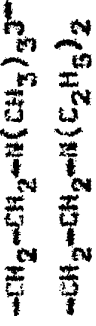
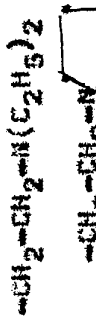
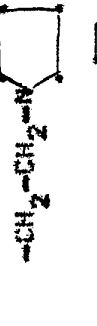
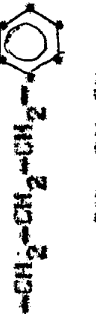


Ejemplo	(R) n	Y	R ₁	pF/pC./n _D /Análisis	Variante
508	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	n _D 24 = 1,5662	A
	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃		A
	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -C(=O)-CH ₃	n _D 23 = 1,5670	F
	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃	n _D 24 = 1,5367	A
	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	C 60,8 60,8 H 5,9 6,1	A
510	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -OH	C 59,8 60,4 H 5,6 5,6	C
	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	p.c.o,0,1 208 #C	C
	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -Cl	p.f. 92,0-53,0C	A
	4-Cl	0	-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OH.N ₂ O	n _D 25 = 1,5600	C
	4-Cl	0	-CH ₂ -CH-CH ₂	C 64,3 64,6 H 4,6 4,5	A
515	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -O- 	n _D 29,5 = 1,577	A
	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -O- 		A

Ejemplo	(R) _n	Y	R ₁	p. de F.p.C/n _D /Análisis	Variante
63	4-Cl	0	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CF}_3$		A
64	4-Cl	0	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$	n _D ²⁴ = 1,5678	A
65	4-Br-2-Cl	0	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$		C
66	4-Br-2-Cl	0	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$		A
67	2,4-Cl ₂	0	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$		
68	2,4-Cl ₂	0	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$		
69	4-Cl	0	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	C 65,7 65,4 H 4,75 4,9 N 3,65 3,7	A
70	4-Cl	0	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	P. E. 0,1: 210°C	A
71	4-Cl	0	$-\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$	P. C. 0,03: 202-203°C	A
72	2,4-Cl ₂	0	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	n _D ²⁵ = 1,5526	A
73	2,4-Cl ₂	0	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$		A

520




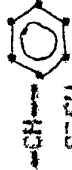
525

Ejemplo	(R) _n	Y	R ₁	p. de f. p. c / n _D / Analisis	Variante
530	2,4-Cl ₂	0	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \parallel \quad \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}-\text{O}- \\ \parallel \quad \\ \text{O} \text{ CH}_3 \end{array}$ 		A
74	2,4-Cl ₂	0	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \parallel \quad \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}-\text{O}- \\ \parallel \quad \\ \text{O} \text{ CH}_3 \end{array}$ 		A
75	2,4-Cl ₂	0	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \parallel \quad \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}-\text{O}- \\ \parallel \quad \\ \text{O} \text{ CH}_3 \end{array}$ 		A
76	2,4-Cl ₂	0	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \parallel \quad \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}-\text{O}- \\ \parallel \quad \\ \text{O} \text{ CH}_3 \end{array}$ 		A
535	2,4-Cl ₂	0		PF. 60°-61°E	A
77	2,4-Cl ₂	0		PF. 60°-61°E	A
78	2,4-Cl ₂	0			A
540	2,4-Cl ₂	0		n _D ²⁵ = 1,5861	A
80	2,4-Cl ₂	0		PF. 184°E	A

Ejemplo	(h) _n	Y	R ₁	P.de F. p. C/n _D /Análisis	Variante
01	2,4-Cl ₂	0		p. de F. 680C	A
02	2,4-Cl ₂	0		p. C. 0,004, 2000C	E
03	2,4-Cl ₂	0		n _D ²⁵ = 1,5141	E
04	4-Cl	0		n _D ²⁵ , S = 1,5552	E
05	2,4-Cl ₂	0		n _D ²⁴ = 1,5407	A
06	4-Cl	0		n _D ²³ = 1,5490	E
07	4-Cl	0			E
08	4-Cl	5			A
09	4-Cl	5			A
10	2,4-Cl ₂	5			A

545

550

Ejemplo	(R) _n	Y	R ₁	p. de F, p. C/n _D / Análisis Variante
555	91 4-Br-2-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	E
	92 4-Br-2-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃	A
	93 4-Br-2-Cl	0		A
	94 4-Cl	0		A
	95 2,4-Cl ₂	0		A
560	96 2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -C≡CH	A
	97 2,4-Cl ₂	0	-CH(CH ₃)-C≡CH	A
	98 2,4-Cl ₂	0	-C(CH ₃) ₂ -C≡CH	A
	99 2,4-Cl ₂	0	-C(CH ₃)(S ₂ N ₆)-C≡CH	A
565	100 2,4-Cl ₂	0	-CH(CH ₃)-C≡CH	A
	101 2,4-Cl ₂	0		A

n_D²⁴ = 1,5567



n_D²⁴ = 1,5648

n_D²³ = 1,5649

p. C. 0,01:175 80

n_D²⁵ = 1,5564


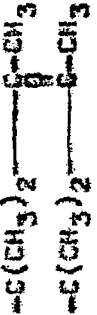

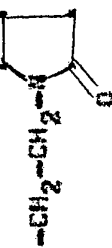
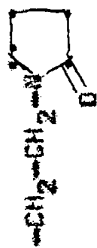
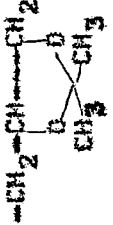
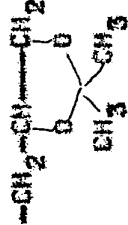
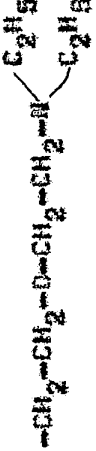
n_D²³ = 1,5800

Ejemplo	(R) _n	V	R ₁	p. de F., p. C/n _D /Análisis	Variante
102	4-Cl	0	-CH ₂ -C≡CH	p F. 62,56C	A
103	4-Cl	0	-CH(CH ₃)C≡CH	p C. 0,05# 184 8C	A
104	4-Cl	0	-C(CH ₃) ₂ -C≡CH C ₂ H ₅	n _D 24 = 1,5449	A
105	4-Cl	0	-C(CH ₃) ₂ -C≡CH		A
106	4-Cl	0	-CH(C ₂ H ₅)C≡CH	n _D 25,5 = 1,5452	A
107	4-Cl	0		n _D 23 = 1,5704	A
108	4-Br-2-Cl	0	-CH ₂ -C≡CH		A
109	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	p. C. 0,005# 1910C	A
110	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃		A
111	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	p. C. 0,05# 2028C	A
112	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃		A
113	4-Br-2-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃		A
114	2,4-Cl ₂	0			A

570

575



580

Ejemplo	(R) _n	Y	R ₁	p. de f, p C/n _D /Anillolele	Variante
115	2,4-Cl ₂	0		n _D ^{24,5} = 1,5661	A
116	2,4-Cl ₂	0		n _D ²⁵ = 1,5606 p.f. 76 - 77°C	A
117	4-Cl	0			A
118	2,4-Cl ₂	0		n _D ²¹ = 1,5002	A
119	4-Cl	0		p.C _D ,01: 234 °C	A
120	2,4-Cl ₂	0		p.C _D ,02: 212° C	A
121	4-Cl	0		p.C _D ,006: 192 °C	A
122	4-Cl	0			E

505

590

Ejemplo	(R) _n	Y	R ₁	p. de F, p. C/n _D /Anolisia	Variable
595					
123	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -N ₂ H ₅		E
124	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -N ₂ H ₅	n _D 28,5 = 1,5590	E
600	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ H ₅	p. C, 0,007 = 186 °C	A
125	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-C ₂ H ₅	p. C, 0,005 = 194 °C	A
126	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -(O-CH ₂ -CH ₂) ₂ -O-CH ₃	p. C, 0,004 = 209 °C	A
127	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -(O-CH ₂ -CH ₂) ₂ -OC ₂ H ₅	n _D 29,5 = 1,5585	A
128	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -CHCl-CH ₃	n _D 24,5 = 1,5630	A
129	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	n _D 24,5 = 1,5627	A
130	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	n _D 29,5 = 1,5521	A
131	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -CHCl-CH ₃	p. C. 59 - 60	A
132	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -N ₂ H ₅		A
133	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃		A
134	2-Cl-4 Br	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃		A
610	4-Cl	0	-CH ₂ -N ₂ H ₅		A
135	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅		A
136	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅		A

Ejemplo	(R) _n	Y	R ₁	p.de F. p. C/n _D /Análisis	Variente
137	4-Cl	0	-(CH ₂ -CH ₂ O) ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	p.c.0,015; 2240C	A
138	2,4-Cl ₂	0	-(CH ₂ -CH ₂ O) ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	n _D ²⁴ = 1,5380	A
139	4-Cl	0	(CH ₂ CH ₂ O) ₃ -CH ₃	p.c.0,01; 2098C	A
140	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -N ₂ 	n _D ²⁰ = 1,5519	E
141	4-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ - 		E
142	4-Cl	0	-CH ₂ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ Cl		A
143	4-Cl	0	-CH ₂ -C ≡ C-CH ₂ Cl	n _D ²⁴ = 1,5643	A
144	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -C ≡ C-CH ₂ Cl	n _D ²⁴ = 1,5587	A
145	2,4-Cl ₂	0	-CH ₂ -C ≡ C-CH ₂ OCH ₃		A
146	4-Cl	0	-CH ₂ -C ≡ C-CH ₂ OCH ₃		A
147	4-Br, 2-Cl	0	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ Cl	n _D ²⁵ = 1,5627	A

EJEMPLOS BIOLÓGICOS

625

Ejemplo II (previo al brote).

630

Semillas de hierbas se sembraron en tiestos y los preparados según la invención, formulados como polvos proyectables, se pulverizaron en dosificaciones diferentes sobre la superficie de la tierra. A continuación se instalaron los tiestos durante 4 semanas en un invernadero. El resultado del tratamiento (igualmente también en los ejemplos siguientes) se averiguó mediante una valoración según el sistema de Bolle (Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 16, 1964, 92-94) :

635

Cifras de valor	Efecto perjudicial en % sobre			
	Hierbas malas	Plantas de cultivo		
1	100			0
2	97,5	a < 100	> 0	a 2,5
3	95	a < 97,5	> 2,5	a 5
4	90	a < 95	> 5	a 10
5	85	a < 90	> 10	a 15
6	75	a < 85	> 15	a 25
7	65	a < 75	> 25	a 35
8	32,5	a < 65	> 35	a 67,5
9	0	a < 32,5	> 67,5	a 100

645

Se procedió de la misma forma en el caso de los agentes comparativos herbicidas utilizados Fluorodifen (éter

(4-nitrofenil-(2'-nitro-4'-trifluorometilfenilico) y Mecoprop
(ácido (2-(4'-clor-2'-metilfenoxi)-propiónico. Los resulta-
650 dos recopilados en la Tabla I muestran que los compuestos rei-
vindicados tienen una eficacia considerablemente mejor contra
las hierbas que los dos herbicidas comparativos.
Un efecto similar contra hierbas presentaron también los de-
más compuestos de los ejemplos de obtención.

655 Ejemplo III: (Posterior al brote).

Simientes de hierbas de un año se sembraron en tiestos y se
cuidaron en el invernadero. Tres semanas después de la siem-
bra los preparados según la invención, formulados como pol-
vos proyectables, se pulverizaron en diferentes dosis sobre
660 las plantas y al cabo de cuatro semanas de permanencia en el
invernadero se valoró el efecto de los preparados.

De las hierbas de varios años Grama (Agropyron) y
hierba de las Bermudas (Gynoden) se transplantaron en tiestos
rizomas o plantas jóvenes establecidas, se cuidaron durante
665 cuatro semanas y a continuación, con una altura de crecimen-
to de unos 10 a 15 cm fueron tratadas o rociadas con los com-
puestos según la invención. La valoración del resultado tuvo
lugar unas cuatro semanas después del tratamiento. También
en este ensayo el Fluorodifen y el Mecoprop sirvieron de agen-
670 tes comparativos herbicidas. En este procedimiento de apli-
cación los compuestos reivindicados tuvieron una eficacia me-
jor contra hierbas de uno y varios años que los dos agentes

comparativos (Tabla II). Los demás compuestos de los ejemplos de obtención presentaron asimismo un efecto similar.

675 Ejemplo III:

Algunos de los preparados mencionados en el ejemplo anterior fueron comprobados según los mismos métodos en el procedimiento previo y posterior al brote sobre diferentes plantas de cultivo. El resultado se comprobó al cabo de unas cuatro semanas (Cf. Tabla III). Las cifras muestran que los compuestos según la invención, en la dosificación elevada de 2,5 kg/ha, no perjudicaron o sólo perjudicaron en una medida muy reducida a un gran número de plantas de cultivo importantes. Asimismo los compuestos 1, 2, 12, 13, 17, 21, 24, 27, 28, 29, 30, 32, 54, 55, 60, 61, 86, 94, 95, 99 y 102 tuvieron una eficacia selectiva muy buena en los cultivos citados.

680

685

Tabla I: Medida de la eficacia herbicida en cifras de valoración - Tratamiento anterior al brote.

690	Compuesto del ejemplo	kg/ha.S.A.	AGR	ALM	SAL	LOM	EGC
	13	2,5		2	2	1	1
		0,6		3	4	2	1
	32	2,5		1	1	1	1
695		0,6		3	3	2	1
	33	2,5		1	1	1	1
		0,6		3	5	2	1
	94	2,5		1	1	1	1
		0,6		2	2	1	1

700 Tabla I: (Continuación) Medida de la eficacia herbicida en ej
fres de valoración- Tratamiento anterior al hests.

Compuesto del ejemplo	kg/ha.	S.A.	RGR	ALM	SAL	LOM	EGC
705	102	2,5		1	2	1	1
		0,6		2	3	3	1
	61	2,5	5	1	1	1	
		0,6		3	1	3	
	59	2,5	2	3	2	1	1
		0,6		3	3	3	2
710	55	1,25		1	1	2	2
		0,6		2	2	3	2
	2	1,25		1	1	1	1
		0,6		1	1	1	2
715	54	1,25			2	2	
		0,6			2	4	
	17	5		1	1	1	1
		1,2		2	1	1	2
	86	5			1	2	
		1,2			1	3	
720	21	5			1	1	
		1,2			1	2	
	1	5			1	1	
		1,2			1	3	
725	24	5,			1	2	
		1,2			3	3	
	29	5			1	2	
		1,2			2	3	
	30	5			1	1	
		1,2			1	4	
730	36	1,25		1	1	1	1
		0,6		2	2	1	1
	99	5			1	2	
		1,2			1	4	

Tabla II (Continuación)

	Compuesto del ejemplo	Kg/ha. S. A.	ADR	ALM	SAL	LDM	EGC
735	95	5			2	2	
		1,2			3	4	
	12	2,5 0,6		1 3	1 4	1 3	1 1
740	28	5 1,2			1 1	2 3	
	60	5 1,2			11 1	2 3	
	27	5 1,2			1 1	3 3	
745	6	2,5 0,6		1 2	1 3	2 2	1 2
	7	2,5 0,6	4	3 4	1 2	1 1	1 2
	8	2,5 0,6		1 3	2 4	1 3	1 1
750	10	2,5 0,6		2 3	1 1	1 2	1 1
	11	2,5 0,6		2 3	1 1	1 1	1 1
	16	2,5 0,6		1 3	1 1	1 4	1 1
755	20	2,5 0,6		1 2	2 2	1 2	1 1
	22	2,5 0,6		3 3	2 2	1 3	1 3
	23	2,5 0,6			1 1	1 3	1 1

Tabla II (Continuación)

765	Compuesto del ejemplo	Kg/ha. S.A.	AGR	ALM	SAL	LUR	EGC
	31	2,5 0,6	5	1 1	1 1	1 1	1 1
770	37	2,5 0,6		4 4	1 2	1 1	1 2
	39	2,5 0,6		3 3	1 3	1 2	1 2
	40	2,5 0,6		3 4	1 2	1 1	1 1
775	46	2,5 0,6		2 3	1 1	1 1	1 2
	48	2,5 0,6		2 3	1 1	1 1	1 1
780	53	2,5 0,6		3 4	2 2	1 1	1 1
	58	2,5 0,6		1 2	1 1	1 3	1 1
	62	2,5 0,6		1 1	1 1	1 3	1 1
785	80	2,5 0,6		4 4	1 1	1 1	1 2
	81	2,5 0,6		3 5	2 4	2 2	2 3
790	82	2,5 0,6		3 3	1 2	1 2	1 3
	115	2,5 0,6			1 2	2 3	1 2
	116	2,5 0,6		3 4	2 2	2 2	1 2
795	117	2,5 0,6		1 1	2 3	1 2	1 1

Tabla II (Continuación)

	Compuesto del ejemplo	kg/ha. S.A.	AGR	ALB	SAL	LOM	EGC
800	118	2,5		2	1	1	1
		0,6		3	1	1	1
	119	2,5		1	1	1	1
		0,6		3	1	2	1
805	120	2,5		3	2	1	2
		0,6		3	2	2	2
	104	2,5		1	1	1	1
		0,6		2	1	2	1
810	106	2,5		2	2	2	1
		0,6		2	2	3	1
	107	2,5		1	2	1	1
		0,6		1	2	1	1
	109	2,5		3	1	1	2
		0,6		5	2	1	2
815	111	2,5		1	1	1	1
		0,6		3	1	1	1
	124	2,5		2	2	1	1
		0,6		4	2	2	2
620	125	2,5		1	1	1	1
		0,6		4	2	2	1
	126	2,5		3	1	1	1
		0,6		4	2	3	2
	127	2,5		3	1	1	1
		0,6		4	2	2	2
625	129	2,5		1	1	1	1
		0,6		4	1	1	1
	130	2,5		3	1	1	2
		0,6		5	2	1	2
630	131	2,5		2	1	1	1
		0,6		4	1	1	1

Tabla I: (Continuación)

	Compuesto del ejemplo	Kg/ha. S.A.	AGR	ALM	SAL	LOM	EGC
835	132	2,5		1	1	1	1
		0,6		2	2	2	1
	133	2,5	4	3	1	1	1
		0,6	4	3	1	2	2
840	137	2,5		2	1	1	1
		0,6		4	1	3	1
	138	2,5			1	1	1
		0,6			1	5	1
	139	2,5		2	1	2	1
		0,6		3	1	4	1
845	140	2,5		1	2	1	1
		0,6		2	2	1	1
	143	2,5		2	2	2	1
		0,6		3	3	2	1
850	144	2,5		4	1	1	1
		0,6		4	2	2	2
	84	2,5		1	1	1	1
		0,6		2	2	1	1
	70	2,5	5	1	1	1	1
		0,6		3	3	3	1
855	69	1,25		3		2	2
		0,6		3		3	2
	71	1,25		3		3	2
		0,6		3		4	4
860	57	1,25		1		2	1
		0,6		2		2	3
	9	2,5		2	1	1	1
		0,6		2	1	1	1

Tabla II (Continuación)

	Compuesto del ejemplo	Kg/ha. S.Ai	AGR	ALM	SAL	LOM	EGC
865	14	2,5		1	1	1	1
		0,6		2	1	1	1
870	15	2,5		1	1	1	1
		0,6		1	1	1	1
	34	2,5		1	1	1	1
		0,6		1	1	1	2
	66	2,5		1	1	1	1
		0,6		1	1	1	1
875	147	2,5		1	1	1	1
		0,6		1	1	1	2
	Flurodifen	2,5	8	7	1	1	4
		0,6	9	8	5	8	8
880	Eacoptop	2,5		4	3	5	3
		0,6		7	6	8	7

ALM = *Alapocurus myosuroides*

SAL = *Setaria lutescens*

LOM = *Lolium perenne*

EGC = *Echinochloa crus-galli*

885 AGR = *Agropyron repens*

Tabla III Medida de la eficacia, herbicida en cifras de valoración

- Tratamiento posterior al brote.

	Compuesto del ejemplo	kg/ha, S.A,	AVF	ALM	SAL	LOM	EGC
890	13	2,5		1	1	1	1
		0,6		1	1	3	1

Tabla II: (Continuación)

	Compuesto del ejemplo	kg/ha, S.A.	AVF	ALM	SAL	LOM	EGC
895	32	2,5		1	1	1	1
		0,6		1	1	1	1
900	33	2,5		1	1	1	1
		0,6		1	1	1	1
	34	2,5		1	1	1	1
		0,6		1	1	1	1
	102	2,5		1	1	1	1
		0,6		2	1	2	1
905	61	2,5		2	1	3	1
		0,6		3	1	6	1
	59	2,5			1	1	1
		0,6			2	3	1
910	55	2,5			1	1	1
		0,6			1	3	3
	2	5			1	1	
		1,2			2	3	
	5	2,5			1		1
		0,6			1		1
915	43	2,5				1	1
		0,6				4	6
	44	2,5					1
		0,6					5
	45	2,5				1	1
		0,6				6	6
920	52	1,25	1				1
		0,6	1				1
	64	0,6					1
925	72	2,5				1	1
		0,6				3	4

TABLA II: (Continuación)

	Compuesto del ejemplo	kg/ha, S.R.	AVF	ALIA	SAL	LOO	EGC
930	77	0,6					2
	78	2,5					1
		0,6					
	79	2,5				1	1
		0,6				7	6
935	87	0,6		1			1
	96	0,6	1				1
	97	2,5	1		1	1	1
		0,6	4		2	1	1
	101	0,6					1
940	103	0,6		5			1
	4	0,6		1			1
	26	0,6	5				1
	42	0,6	5				1
	1	0,6	3				1
945	17	0,6		1			1
	21	0,6					1
	24	0,6					1
	27	0,6	3				1
	28	0,6	3				1
950	29	0,6	2				1
	30	0,6	3				1
	36	2,5	4		1	1	1
0,6		5		1	1	1	

Tabla II: (Continuación)

955	Compuesto del ejemplo	Kg/ha, S.A.	AVF	ALM	SAL	LOM	EGC
	54	0,6		1			1
	60	0,6		1			1
960	86	0,6		1			1
	95	0,6					1
	99	0,6					1
	12	2,5		1	1	1	1
		0,6		1	1	3	1
965	Flurodifen	2,5		8	2	6	4
		0,6		8	3	8	6
	Mecoprop	2,5		8	7	8	8
		0,6		9	8	9	9

Explicación de las especies de hierbas malas, ver Tabla 1.

970 AVF = Avena fatua

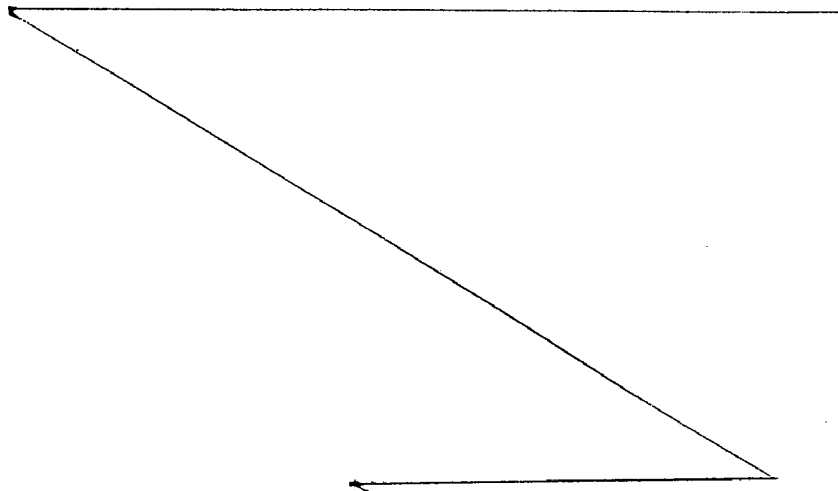


Tabla III Tolerancia de las plantas de cultivo; Clasificación en Kg/ha S.A.

VA = anterior al brote, NA = posterior al brote.

Especies de plantas	Ejemplo. 33 2,5		Ejemplo. 59 2,5		Ejemplo. 36 2,5	
	VA	NA	VA	NA	VA	NA
Remolacha azucarada	1	1	1	3	1	1
Ciruel	1	1	1	1	1	1
Colza	1	1	1	1	1	1
Repollo	1	1	1	1	1	1
Pepino	1	2	1	1	1	1
Cacahuete	1	1	1	1	1	1
Habe de soya	1	1	1	1	1	1
Alubia	1	1	1	1	1	1
Culcante	1	1	1	1	1	1
Haba	1	1	1	1	1	1
Alegrón	1	3	1	4	1	1
Tomate	1	1	1	1	1	1
Tabaco	1	1	1	1	1	1
Zenahoria	4	1	1	1	1	1
Trigo	1	2	1	1	1	1

975

980

985

990

1015

do por halógeno, hidroxilo, fenilo, halogenfenilo o alquilfenilo $-(C_1-C_4)$,

d) Naftilo o fenilo, que está sustituido eventualmente una o varias veces por alquilo $-(C_1-C_4)$, halogenalquilo $-(C_1-C_3)$, CF_3 , NO_2 , CN , SCN , CHO , alcoxi $-(C_1-C_3)$, alcoxycarbonilo $-(C_1-C_3)$, aminocarbonilo, di $-(C_1-C_4)$ alquilamino, alquiltio $-(C_1-C_2)$ y puede contener además halógeno; además, en caso de que $Y = O$

1020

e) Alquilo (C_3-C_6) lineal o ramificado, sustituido eventualmente una o dos veces por alquilo $-(C_1-C_4)$,

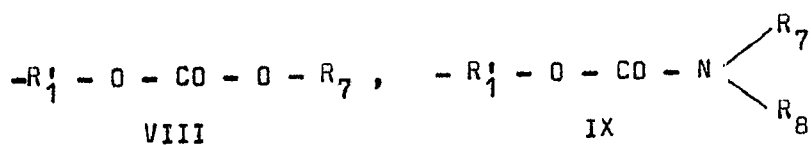
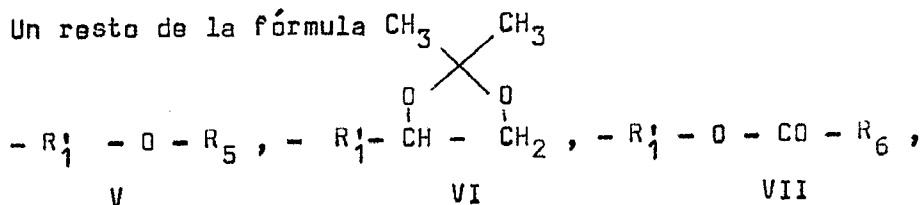
1025

alcoxi $-(C_1-C_4)$, halógeno, fenilo, halogenfenilo o alquilfenilo $-(C_1-C_4)$,

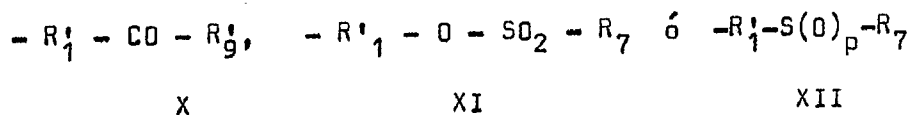
f) Halogenciclohexilo, que está sustituido eventualmente por alquilo $-(C_1-C_4)$,

g) Un resto de la fórmula

1030

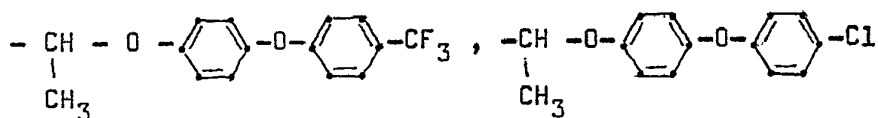


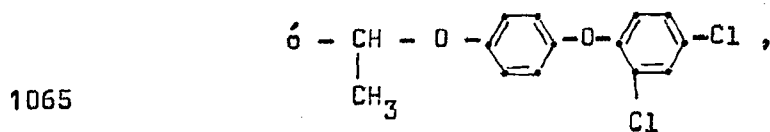
1035



h) Alquilo $-(C_1-C_2)$ sustituido por furilo, tetrahydrofurilo, piridilo u oxiranilo,

- 1040 i) Alquilo- (C₂-C₄), sustituido por 3-7 átomos de cloro y/o átomos de flúor, así como en caso de que Y = S
- k) Alquenilo -(C₃-C₄);
- R₂ Hidrógeno, alquilo-(C₁-C₄), alcoxi -(C₁-C₄), hidroxietilo o cloretilo,
- 1045 R₃ Hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), cloretilo, fenilo, halogeno fenilo, alquilfenilo (C₁-C₄), hidroxietilo o acilo-(C₁-C₄) alifático.
- R₂ y R₃ conjuntamente una cadena de hidrocarburos saturada o no saturada con 2, 4 ó 5 miembros, en la que un átomo de carbono puede estar sustituido eventualmente por -O-,
- 1050 -CO-, -N=, -NH-, ó $\overset{|}{-N-(C_1-C_4)}$ alquilo.
- R₄ Hidrógeno o alquilo -(C₁-C₄)
- Z El anión de un ácido inorgánico u orgánico,
- R₁ Alquileno -(C₁-C₁₂) lineal o ramificado,
- 1055 R₅ Alquilo-(C₁-C₆), halogenoalquilo (C₁-C₄), alcoxi alquilo -(C₂-C₈), alcoxi alcoxi alquilo-(C₃-C₁₂), hidroxietilo ó eventualmente fenilo sustituido una o dos veces por halógeno y/o alquilo (C₁-C₃),
- R₆ Hidrógeno, alquilo-(C₁-C₄), halogenoalquilo-(C₁-C₄), fenilo sustituido eventualmente por halógeno, nitro y/o
- 1060 alquilo-(C₁-C₄) o un resto de la fórmula





R_7 Alquilo $-(C_1-C_4)$, fenilo, halogenfenilo, nitrofenilo o alquilfenilo $-(C_1-C_4)$,

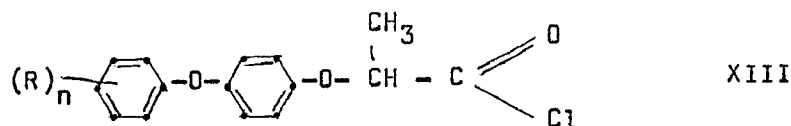
R_8 Hidrógeno, alquilo $-(C_1-C_4)$ ó alcoxi $-(C_1-C_4)$,

R_9 Alquilo $-(C_1-C_4)$ y

1070 p 0, 1 ó 2.

caracterizado por el hecho de que

a) Compuestos de la fórmula XIII

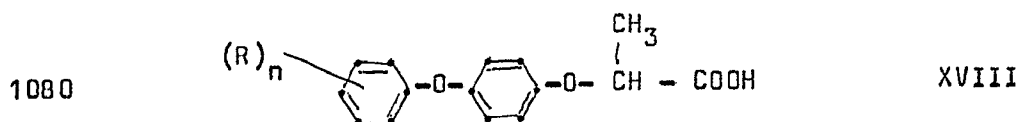


1075 se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula XIV



en presencia o ausencia de medios fijadores de ácido ó

b) Compuestos de la fórmula XVIII



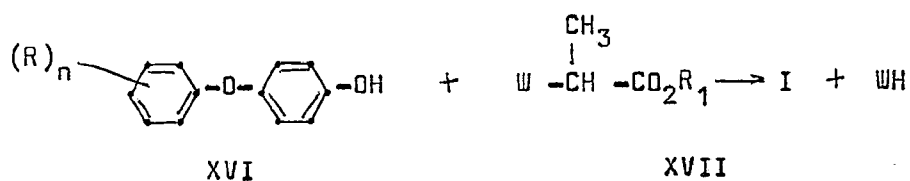
se esterifican con compuestos de la fórmula XIV, o

c) Sales de compuestos de la fórmula XVIII se hacen reaccionar con compuestos halogenados de la fórmula XV

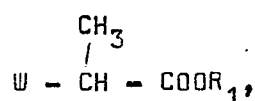


1085 o

d) 4-fenoxifenoles de la fórmula XVI



1090 se hacen reaccionar con ésteres sustituidos del ácido propi^onico de la fórmula XVII



1095 en la que W representa halógeno o un grupo sulfoéster, y si se desea, los compuestos de la fórmula I, obtenidos en la primera fase se transforman en otros compuestos de la fórmula I, mediante adición de halógeno, agua o ácido halógeno a enlaces dobles o a enlaces triples olefínicos, que se dan en R₁, mediante sustitución nucleófila de átomos de halógeno que se dan en R₁, mediante oxidación de grupos tialquilo presentes en R₁ ó mediante alcoholación o acilación de grupos hidroxⁱ presentes en R₁.

1100 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que:

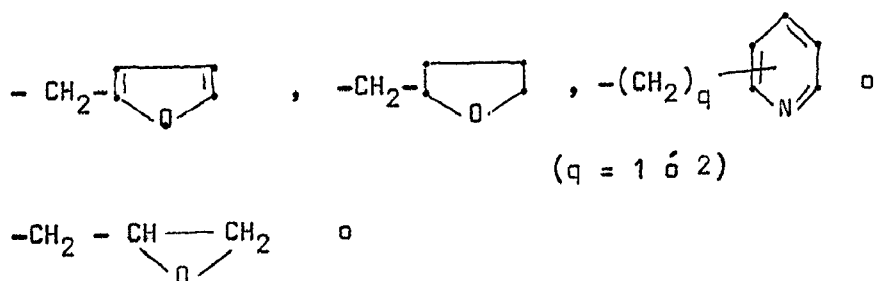
1105 (R)_n significa 1 a 2 átomos de halógeno, preferentemente Cl ó Br, en la cuarta posición.

Y Oxígeno,

R₁ a) Alquilo -(C₁-C₈) lineal o ramificado, que está sustituido por ciclohexilo, halogenfenilo, alquilfenilo -(C₁-C₄), por un resto de la fórmula II, III ó IV, ó una o dos veces por hidroxⁱ o halógeno en la segunda

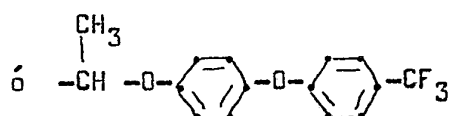
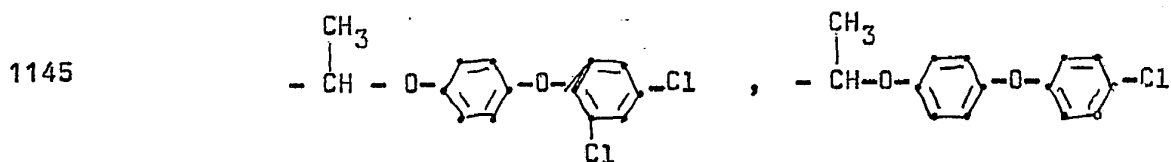
1110

- posición o en otra más alejada respecto a Y,
- b) Halogenciclohexilo, alquilociclohexilo-(C₁-C₄),
- c) Ciclohexenilo, halogeno -(C₃-C₄)-alquenilo, hidroxi -(C₃-C₄)-alquenilo o fenilo-(C₃-C₄) alquenilo;
- 1115 d) Alquinilo -(C₃-C₆), 4-halogenbutin-2-ilo-, alcoxi butin-2-il-(C₁-C₂), sustituido en primera posición una o dos veces por alquilo-(C₁-C₄), fenilo, halogen fenilo o alquilfenilo -(C₁-C₂),
- 1120 e) Un resto de la fórmula V, VI, VII, IX, ó XII,
- f) Fenilo, que puede estar sustituido eventualmen^{te} por alquilo -(C₁-C₄), CF₃, NO₂, alcoxi (C₁-C₃), alcoxycarbonilo (C₁-C₃) ó dimetilamino y además puede con tener 1 ó 2 átomos de cloro o de bromo,
- 1125 g) Un resto de la fórmula



- 1130 h) Trifluoretilo, tetrafluorpropilo o pentafluorpropilo;
- R₂ Hidrógeno, alquilo -(C₁-C₄), ó cloretilo,
- R₃ Hidrógeno, alquilo -(C₁-C₄), cloretilo, fenilo, halogenfenilo, alquilfenilo -(C₁-C₄) o acilo -(C₁-C₄)
- 1135 alifático,

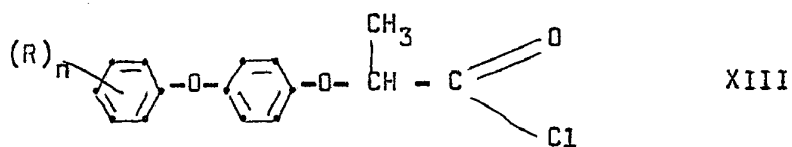
- 1140
- R_1^f Alquileo $-(C_1-C_8)$ lineal o ramificado,
- R_5 Alquilo $-(C_1-C_6)$, halogenualquilo $-(C_1-C_4)$, alcoxietilo $-(C_1-C_6)$, alcoxietoxietilo $-(C_1-C_6)$, hidroxietilo, fenilo sustituido eventualmente una o dos veces por halógeno y/o alquilo $-(C_1-C_3)$,
- R_6 Alquilo $-(C_1-C_4)$, halogenualquilo $-(C_1-C_2)$, fenilo, sustituido eventualmente por halógeno y/o alquilo $-(C_1-C_2)$, o un resto de la fórmula



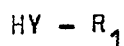
- 1150
- R_7 Alquilo $-(C_1-C_4)$, fenilo, clorfenilo o alquilfenilo $-(C_1-C_2)$,
- $R_8 = \text{H}$ ó Alquilo $-(C_1-C_4)$
- y $R_2 + R_3, R_4, R_9, Z$ y p tienen los significados indicados,

caracterizado por el hecho de que

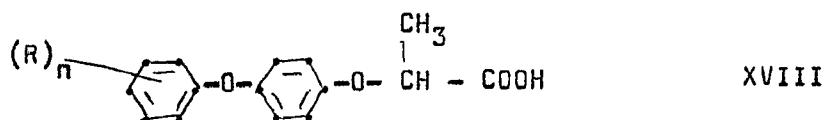
- 1155 a) Compuestos de la fórmula XIII



se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula XIV



- 1160 en presencia o ausencia de medios fijadores de ácido ó
 b) Compuestos de la fórmula XVIII



se esterifican con compuestos de la fórmula XIV, o

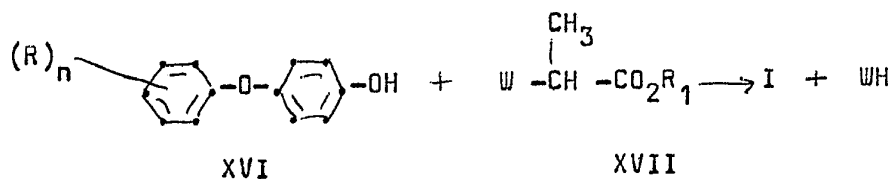
- 1165 c) Sales de compuestos de la fórmula XVIII se hacen reaccionar con compuestos halogenados de la fórmula XV



o

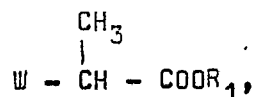
- d) 4-fenoxifenoles de la fórmula XVI

1170



se hacen reaccionar con ésteres sustituidos del ácido propiónico de la fórmula XVII

1175



en la que W representa halógeno o un grupo sulfoéster, y si se desea, los compuestos de la fórmula I, obtenidos en la primera fase se transforman en otros compuestos de la fórmula I, mediante adición de halógeno, agua o ácido halógeno a enlaces dobles o a enlaces triples olefínicos, que se dan en R₁, mediante sustitución nucleófila de átomos de halógeno que se dan en R₁, mediante oxidación de grupos tioalquilo presen-

1180

tes en R_1 ó mediante alcoholación o acilación de grupos hidrox_i presentes en R_1 .

1185

3). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL ACIDO FENOXI-FENOXIPROPIONICO"

Esta Memoria consta de 53 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 20 de Mayo de 1.977

