

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

11

21

22

NUMERO

459.862

A1

FECHA DE PRESENTACION

17 Junio 1.977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 28 384.1	24 Junio 1.976	República Federal Alemana

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

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS Y FUNGICIDAS"

71 SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA -

72 INVENTOR (ES)

1) Dr. Gerhard Hörlein	4) Dr. Helmut Köcher	do sus derechos
2) Werner Becker	5) Dr. Burkhard Sachse	a la solicitante
3) Dr. Peter Langelüddecke	1) a 5) de nacionali-	Ley de 25-7-57
	dad alemana, han cedi	

73 TITULAR (ES)

La misma solicitante

74 REPRESENTANTE

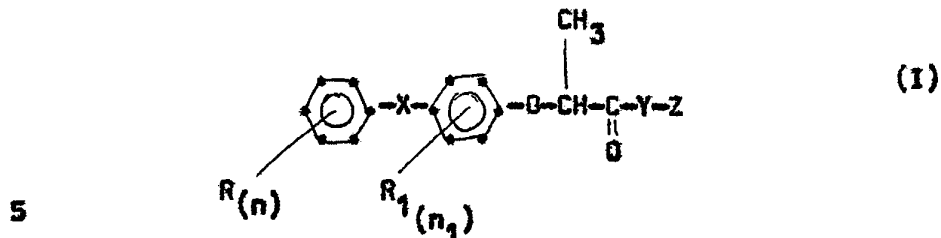
D. Pablo Agudo Obregón

POOR QUALITY

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES HERBICIDAS Y FUNGICIDAS".

Memoria descriptiva

Objeto de la invención son compuestos de la fórmula general I



en la que significan

$R, R_1$  sustituyentes iguales o diferentes del grupo halógeno, halogenoalquilo-( $C_1-C_4$ ), alquilo-( $C_1-C_4$ ), nitro, alcoxí-( $C_1-C_4$ ) o alquiltio-( $C_1-C_4$ ),

10

$n, n_1$  números enteros de 0 a 3,

X  $-O-$  o  $-CH_2-$ ,

Y O, S, NH y

Z un grupo cianetilo o un resto de la fórmula  $-A-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-OR_3$

15

A un grupo metileno sustituido eventualmente por  $-CH_3, -C_2H_5, -COCH_3$  u otro resto de la fórmula  $-COOR_3$  o un resto fenileno sustituido eventualmente una o dos veces por alquilo-( $C_1-C_4$ ), halógeno y/o nitro

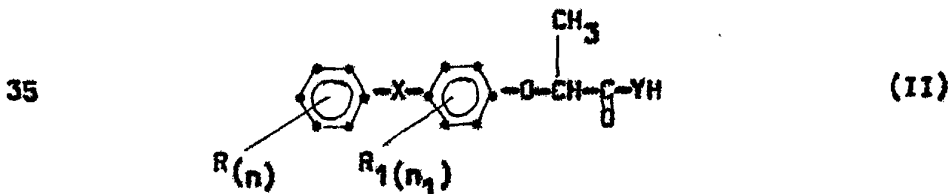
$R_3$  Alquilo-( $C_1-C_4$ ).

20 Entre los compuestos de la fórmula I son preferi-  
dos aquéllos en los que equivalen al halógeno, el cloro y/o  
el bromo, a los grupos alquilo los que tienen 1 a 2 átomos  
de carbono, a n las cifras 1 o 2, a n<sub>1</sub> la cifra 0 y a Y oxí-  
geno.

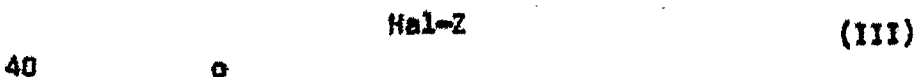
25 Son especialmente preferidos compuestos en los  
que (R)<sub>n</sub> significa 4-Cl, 2,4-Cl,4-Br, 2-Cl-4-Br o 4-CF<sub>3</sub>, n  
es = 1 o 2, n<sub>1</sub>=0 y X y Y = oxígeno.  
Z es preferentemente cianetilo o el resto de la fórmula -A-  
COOR<sub>3</sub> con A =-CH<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)- o -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-.

30 Objeto de la invención es además un procedimiento  
para la obtención de los compuestos de la fórmula I, que se  
caracteriza por el hecho de que se hace reaccionar

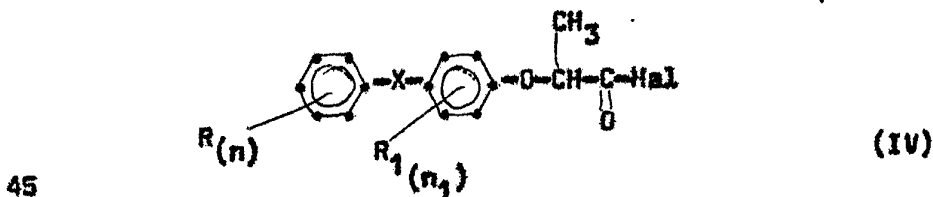
a) Compuesto de la fórmula general II



o sus sales alcalinas o amónicas con compuestos de la fó-  
mula III



b) Compuestos de la fórmula general IV



con compuestos de la fórmula V    HYZ    (V)  
o con sus compuestos alcalinos o amónicos, eventualmente en  
presencia de un medio fijador de ácido,  
significando en este caso Hal en las fórmulas II y III pre-  
ferentemente cloro o bromo.

50

Los compuestos de la fórmula I son herbicidas, que  
presentan un buen efecto contra un espectro amplio de hierbas  
perjudiciales al aplicarse en el procedimiento anterior así  
como también posterior al brote. Con las sustancias según  
la invención se pueda combatir a malezas de tipo herbáceo  
como avena loca (Avena), Alopecuro (Alopecurus), cizaña vivaz  
(Lolium), almorejo, amor del hortelano, mijo rojo (Setaria,  
Echinocloa, Digitaria) en cultivos dicotiledóneos.

55

Con algunos de los compuestos reivindicados hasta  
se pueden controlar selectivamente malezas de tipo herbáceo  
en cultivos de cereales.

60

El haba de soya, el cacahuete, la judía enana, el  
haba, los guisantes, la alfalfa, la barza, la colza, el pe-  
pino, el girasol, el tabaco, la zanahoria, el apio y la rem-  
olacha azucarera no sufren daño incluso en dosificaciones ele-  
vadas.

65

Debido al efecto especial contra malas hierbas, so-  
bre todo contra la avena loca, alopecuro, cizaña vivaz y mi-  
jos los nuevos agentes herbicidas, en la aplicación en cam-  
pos atacados fuertemente por hierbas perjudiciales, son su

70

periores en su efecto a cierto número de agentes herbicidas acreditados, como por ejemplo los compuestos, conocidos bajo los "nombres comunes" de Alachlor, Monolinuron, Linuron, Pyrazon, Pherrnediphan, sodio tricloracetato, Fluorodifen y Mecoprop.

75 Además las cantidades de aplicación necesarias para la aniquilación completa de las malas hierbas son mucho menores que en el caso de los herbicidas mencionados anteriormente.

80 Son asimismo ventajosas las favorables toxicidades para los animales de sangre caliente de los compuestos según la fórmula general I.

Los compuestos de la fórmula I presentan sorprendentemente buen efecto contra hongos perjudiciales sobre sus tratos técnicos así como contra hongos fitopatógenos como  
85 por ejemplo Piricularia oryzae, las uredíneas, Botrytis cinerea, Plasmopara viticola, Phytophthora infestans, oidios, Rhizoctonia solani, Sptoria nodorum, Ustilago nuda, Phoma, betas, Pythium ultimum y Helminthosporium gramineum.

90 Para la aplicación como fungicidas técnicos los compuestos se utilizan por ejemplo como aditivos de lacas, barnices y pinturas listas para su aplicación.

Para la utilización como agentes protectores de plantas pueden formularse como polvos, polvos proyectables, dispersiones o concentrados en emulsión, Su contenido de sustan  
95

100 cia activa total alcanza en ese caso por lo general según la formulación 2 a 80% de peso. Además contienen las habituales sustancias adherentes, humectantes, dispersantes, de relleno y sustratos. Se pueden mezclar también con otros fungicidas.

105 Por ello son también objeto de la invención agentes herbicidas y fungicidas que se caracterizan por su contenido de compuestos de la fórmula I junto a los habituales medios auxiliares de formulación y sustancias inertes, así como la utilización de compuestos de la fórmula I para combatir males hierbas y hongos perjudiciales.

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

115 Polvos humectables son preparados dispersables homogéneamente en agua, que, junto a la sustancia activa, además de una sustancia de dilución o inerte, contienen además humectantes, por ejemplo alquifenoles polioxetilizados oleilaminas o esterilaminas polioxetilizadas, alquilsulfonatos o alquilfenilsulfonatos y dispersantes, por ejemplo sodio ligninsulfónico, sodio 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfónico, o también sodio oleilmetil-aurínico.

120 Concentrados emulsionables se obtienen mediante di-

solución de la sustancia activa en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanon, dietilformamida, xilol o también en aromas de punto superior de ebullición,

125 Se obtienen polvos proyectables colturando la sustancia activa con sustancias sólidas, finamente distribuidas, por ejemplo talco, arcillas naturales, como caolina, bentonita, pirofilita o tierra de infusorios.

130 Soluciones pulverizables, como se manejan muchas veces en botes pulverizadores, contienen la sustancia activa disuelta en un disolvente orgánico, junto a ellas se encuentran por ejemplo como agente expansivo una mezcla de hidrocarburos fluoroclorizados y/o dióxido de carbono.

135 Los granulados pueden obtenerse o bien mediante pulverización de la sustancia activa sobre material inerte granulado, adsorbente, o mediante aplicación de concentrados de sustancia activa por medio de agentes adherentes, por ejemplo polialcohol vinílico, sodio poliacrílico o también aceites minerales sobre la superficie de sustratos, como arena, caolinitas, o de material inerte granulado. También se  
140 pueden obtener sustancias activas adecuadas en la forma habitual para la preparación de granallas de fertilizantes o si se desea mezcladas con fertilizantes.

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

En polvos humectables la concentración de sustan-  
cia activa varía por ejemplo entre un 10% y un 80%, el res-  
to comprende los aditivos de formulación señalados anterior-  
mente. En el caso de concentrados emulsionables la concen-  
150 tración de sustancia activa es aproximadamente de un 10% a  
un 80%. Las formulaciones pulverulentas contienen la mayor  
parte de las veces 5 - 20% de sustancia activa, las solucio-  
nes pulverizables un 2 a un 20%. Si se trata de granulados,  
el contenido de sustancia activa depende en parte de si el  
155 compuesto activo se da en estado líquido o sólido y de qué  
medios auxiliares de granulación, sustancias de relleno etc.  
se utilizan.

Para la aplicación, los concentrados usuales en  
el comercio se diluyen eventualmente de forma habitual, por  
160 ejemplo en el caso de polvos humectables y concentrados  
emulsionables por medio de agua. Los preparados pulverulen-  
tos y granulados así como las soluciones pulverizables no  
se diluyen más con otras sustancias inertes antes de la apli-  
cación. Con las condiciones externas como temperatura, hume-  
165 dad, etc., varía la cantidad requerida de aplicación. Esta  
puede oscilar dentro de amplios límites, por ejemplo entre  
0,1 kg/ha y 10 kg/ha de sustancia activa, pero se da prefe-  
rentemente entre 0,1 y 3 kg/ha. Las sustancias activas se-  
gún la invención pueden combinarse con otros herbicidas e  
170 insecticidas del suelo.

EJEMPLOS DE OBTENCION

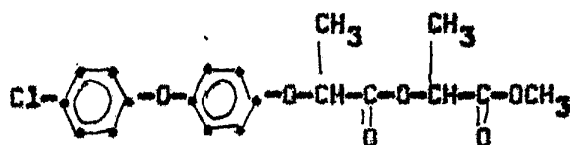
Ejemplo 1:

Ester metílico del ácido 2-[4'-(4"-clorfenoxi)-fenoxi]7-propionil-láctico

175 Una solución de 81 g de ácido 2-[4'-(4"-clorfenoxi)-fenoxi]7-propiónico y 48 g de éster metílico del ácido 2-bromopropiónico en 160 ml de acetona se calientan con 40 g de carbonato potásico bajo agitación durante 8 horas hasta la ebullición. Después del enfriamiento hasta 20°C se separan las sales inorgánicas mediante filtración. Del filtrado se separa la acetona por medio de la destilación y se destila el residuo en el vacío.

180 Se obtienen 91 g = 87,0% de la teoría del punto de ebullición 0,1° 190° - 191°C.

185



Ejemplo 2:

Ester metílico del ácido 2-[4'-(2",4"-diclorfenoxi)-fenoxi]7-propionilololáctico

190

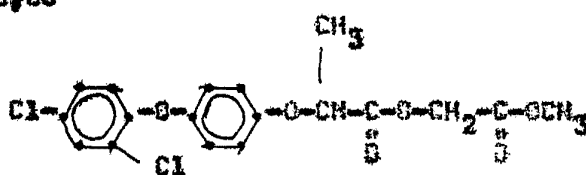
61 g de ácido 2-[4'-(2",4"-diclorfenoxi)-fenoxi]7-propiónico y 24 g de éster metílico del ácido cloracético se disuelven en 200 ml de butanón. Tras la adición de 26 g de carbonato potásico se calienta durante 8 horas bajo agitación hasta la ebullición. La mezcla de reacción se enfría hasta 20°C y las

195

sales inorgánicas se separan mediante filtración. El butanón del filtrado se separa por medio de destilación y el éster formado se purifica mediante destilación en el vacío.

Se obtienen 67 g = 90,0 % de la teoría. del punto de condensación  $0,05^{\circ}$ : 207 $^{\circ}$  - 208 $^{\circ}$ C.

200



Ejemplo 3:

205

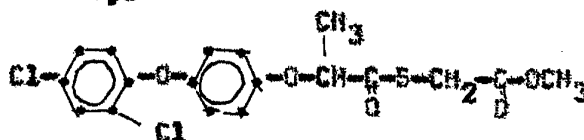
Éster metílico del ácido 2-(2',4'-diclorofenoxi)-fenoxi-7-propioniltioglicólico

48 g de éster metílico del ácido tioglicólico se disuelven en 200 ml de tolueno. A 20 $^{\circ}$  - 40 $^{\circ}$  se añaden a gotas al mismo tiempo 156 g de cloruro del ácido 2-(2',4'-diclorofenoxi)-fenoxi-7-propiónico, disueltos en 150 ml de tolueno, y 48 g de trietilamina seca, disueltos en 50 ml de tolueno. A continuación se agita durante 2 horas a 40 $^{\circ}$ C. El clorhidrato de trietilamina formado se aspira. El tolueno del filtrado se separa mediante destilación y el residuo se purifica por medio de destilación a 0,2 Torr.

210

215

Se obtienen 180 g = 96 % de la teoría del punto de condensación  $0,2^{\circ}$ : 230 $^{\circ}$  - 232 $^{\circ}$ C.



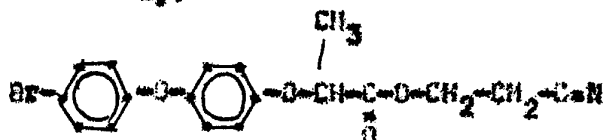
220

Ejemplo 4:

Ester-(2-cianostililo) del ácido 2-[4'-(4"-bromofenoxi)-fenoxi]-propiónico

225 30 g de nitrilo del ácido 3-oxipropiónico se disuelven en 150 ml de tolueno. Al mismo tiempo 143 g de cloruro del ácido 2-[4'-(4"-bromofenoxi)-fenoxi]-propiónico, disueltos en 100 ml de tolueno, y 40 g de trietilamina seca, disueltos en 50 ml de tolueno, se añaden a gotas a 20<sup>o</sup>-40<sup>o</sup>C. Se sigue agitando durante 2 horas a 40<sup>o</sup>C, se enfría hasta 20<sup>o</sup>C, se aspira y se separa el tolueno del filtrado mediante destilación. Se obtienen 151 g de residuo. Tras la destilación del residuo se obtienen 138 g = 66 % de la teoría del punto de condensación  $d_4^{20} = 1.2080$  -21<sup>o</sup>C.

235



Ejemplo 5:

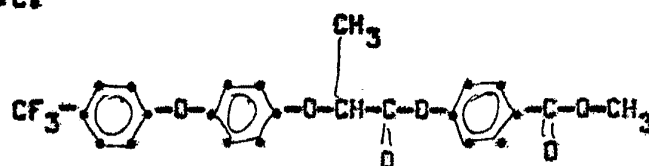
Ester-(4-carboxibenzilico) del ácido 2-[4'-(4"-trifluorometilfenoxi)-fenoxi]-propiónico

240 24 g de éster metílico del ácido 4-oxibenzoico y 17 g de trietilamina seca se disuelven en 120 ml de tolueno. A esto se añade a gotas a 20<sup>o</sup> - 40<sup>o</sup>C una solución de 52 g de cloruro del ácido 2-[4'-(4"-trifluorometilfenoxi)-fenoxi]-propiónico en 80 ml de tolueno. Después que se ha agitado durante 2 horas a 40<sup>o</sup>C, se enfría hasta 20<sup>o</sup>C, se aspira clorhidrato de trie

245

tilamina y se separa del filtrado el tolueno por medio de destilación. El aceite obtenido recristaliza a partir de n-hexano. Se obtienen 64 g = 92 % de la teoría del punto de fusión 78° - 79°C.

250



Ejemplo 6:

Ester metílico del ácido 2-(4'-(2'',4''-diclorfenoxi)-fenoxi)-propiónil-(2-acetacético)

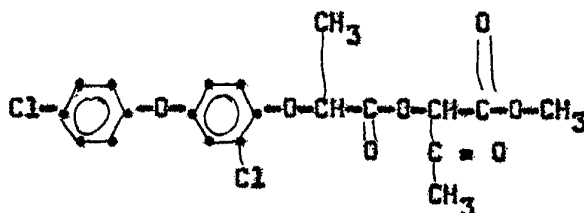
255

70 g de sodio del ácido 2-(4'-(2'',4''-diclorfenoxi)-fenoxi)-propiónico se suspenden en 300 ml de benceno y se añaden 32 g de éster metílico del ácido cloracetacético. Se agita durante 8 horas a 80°C, se enfría y se separa mediante filtración del cloruro de sodio. El tolueno se separa mediante destilación.

260

Se obtienen 76 g de aceite amarillo con un índice de refracción  $n_D^{25} = 1,5593$ .

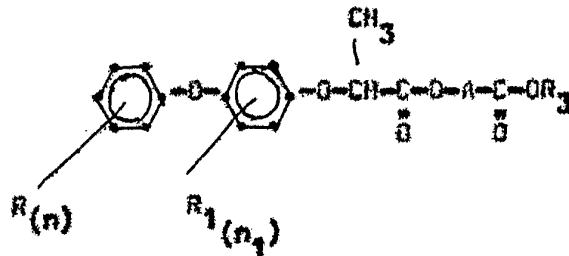
265



Los demás compuestos citados en las tablas siguientes se obtuvieron según los procedimientos de los ejemplos 1 - 6.

270

Table 1:



I: A = CH(CH<sub>3</sub>)-

275	Ejemplo no	R(n)	R <sub>1</sub> (n <sub>1</sub> )	R <sub>3</sub>	PC(°C)
	7	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °1 <sup>1</sup> 190 - 191
	8	2,4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °01 <sup>1</sup> 188 - 190
	9	3,4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °1 <sup>1</sup> 195 - 198
280	10	4-Br	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °1 <sup>1</sup> 195 - 196
	11	2-Cl,4-Br	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °05 <sup>1</sup> 198 - 200
	12	4-CF <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °01 <sup>1</sup> 182 - 185
	13	2-Cl,4-CF <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °05 <sup>1</sup> 187 - 189
	14	4-NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °05 <sup>1</sup> 193 - 196
285	15	3-CF <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °1 <sup>1</sup> 174 - 176
	16	3-CF <sub>3</sub> ,4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °05 <sup>1</sup> 182 - 184
	17	2-CH <sub>3</sub> ,4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °05 <sup>1</sup> 186 - 187
	18	2-Cl	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °3 <sup>1</sup> 183 - 183
	19	3-Cl,4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °1 <sup>1</sup> 182 - 184
290	20	4-Cl	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °1 <sup>1</sup> 190 - 191
	21	2,4-Cl	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> °05 <sup>1</sup> 194 - 196
	22	4-Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PC <sub>0</sub> °1 <sup>1</sup> 194 - 196
	23	2,4-Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PC <sub>0</sub> °1 <sup>1</sup> 198 - 200
	24	2,Cl,4-Br	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PC <sub>0</sub> °1 <sup>1</sup> 199 - 200
295	25	2,C,4-CF <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PC <sub>0</sub> °05 <sup>1</sup> 185 - 187
	26	4-CF <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PC <sub>0</sub> °1 <sup>1</sup> 186 - 188
	27	4-Br	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PC <sub>2</sub> °5 <sup>1</sup> 204 - 206
	28	3,4-Cl	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PC <sub>0</sub> °1 <sup>1</sup> 201 - 202
	29	2-Cl	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PC <sub>0</sub> °05 <sup>1</sup> 194 - 195

300

Tabla I (Continuación)

Ejemplo nº	R(n)	R <sub>1</sub> (n <sub>1</sub> )	R <sub>3</sub>	Pc. (n.C)	
30	4-Cl	H	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *2 <sup>2</sup> 183 - 184	
305	31	2,4-Cl	H	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *1 <sup>2</sup> 185 - 186
32	3,4-Cl	H	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *1 <sup>2</sup> 191 - 194	
33	2-Cl,4-Br	H	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *1 <sup>2</sup> 201 - 203	
310	34	4-Br	H	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *1 <sup>2</sup> 198 - 199
35	4-CF <sub>3</sub>	H	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *1 <sup>2</sup> 187 - 188	
36	2,4-Cl	3-CH <sub>3</sub>	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *1 <sup>2</sup> 188 - 189	
315	37	4-Cl	H	-CH <sub>2</sub> -CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *1 <sup>2</sup> 195 - 197
38	2,4-Cl	H	-CH <sub>2</sub> -CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *1 <sup>2</sup> 202 - 204	
39	4-Br	H	-CH <sub>2</sub> -CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *05 <sup>2</sup> 199 - 201	
320	40	2-Cl,4-Br	H	-CH <sub>2</sub> -CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *1 <sup>2</sup> 207 - 208
41	4-CF <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *1 <sup>2</sup> 185 - 186	
325	42	2,4-Cl	3-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> *05 <sup>2</sup> 204 - 206

II : A = -CH<sub>2</sub>-

Ejemplo No	R <sub>1</sub> (n)	R <sub>1</sub> (n <sub>1</sub> )	R <sub>3</sub>	Pc./Pf. (°C)
330	4-Cl	H	-CH <sub>3</sub>	Pc <sub>0</sub> +05° 190 - 192
	4-Br	H	-CH <sub>3</sub>	Pc <sub>0</sub> +01° 193 - 194
	4-CF <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	Pc <sub>0</sub> +05° 175 - 177
	2-Cl, 4-Br	H	-CH <sub>3</sub>	Pc <sub>0</sub> +1° 205 - 207
	4-Cl	H	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> +1° 201 - 203
335	4-Br	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Pc <sub>0</sub> +05° 202 - 204
	4-CF <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Pc <sub>0</sub> +05° 178 - 179
	2, 4-Cl	H	-CH <sub>2</sub> -CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> +05° 212 - 214 Pc 99 - 101
340	2-Cl, 4-Br	H	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pc <sub>0</sub> +1° 207 - 209 Pf. 94 - 95
			CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	

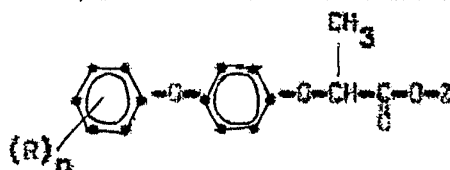
III : A = -CH-

Ejemplo No	R <sub>1</sub> (n)	R <sub>1</sub> (n <sub>1</sub> )	R <sub>3</sub>	Pc./Pf. (°C)
345	4-Cl	H	-CH <sub>3</sub>	Pc <sub>0</sub> +05° 186 - 187
	4-Br	H	-CH <sub>3</sub>	Pc <sub>0</sub> +05° 188 - 190
	4-CF <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	Pc <sub>0</sub> +1° 178
	2, 4-Cl	H	-CH <sub>3</sub>	Pc <sub>0</sub> +05° 195 - 196
	2-Cl, 4-Br	H	-CH <sub>3</sub>	Pc <sub>0</sub> +1° 205 - 208

350 III : A =  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}- \end{matrix}$  (Continuación)

Ejemplo nº	R <sub>1</sub> (n)	R <sub>2</sub> (n <sub>1</sub> )	R <sub>3</sub>	Pc./Pf. (°C)
57	4-Cl	H	$-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Pc <sub>0+1</sub> 193 - 195
58	4-Br	H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Pc <sub>0+1</sub> 194 - 197
59	4-CF <sub>3</sub>	H	$-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Pc <sub>0+05</sub> 176 - 177
60	2,4-Cl	H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Pc <sub>0+1</sub> 197 - 198
61	2-Cl,4-Br	H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Pc <sub>0+05</sub> 204 - 205

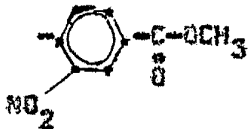
Tabla 2



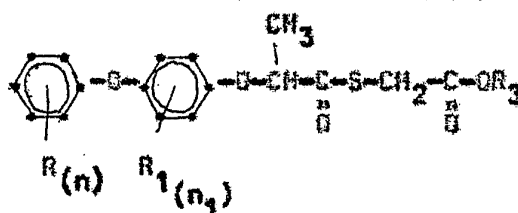
Ejemplo nº	(R) <sub>n</sub>	Z	Pc. (°C)
62	4-Cl	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$	Pc <sub>0+1</sub> 203 - 203
63	2,4-Cl	"	Pc <sub>0+1</sub> 214 - 216
64	4-Br	"	Pc <sub>0+05</sub> 207 - 210
65	2-Cl,4-CF <sub>3</sub>	"	Pc <sub>0+05</sub> 198 - 192
66	4-Cl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$	Pc <sub>0+1</sub> 196 - 198
67	2,4-Cl	"	Pc <sub>0+1</sub> 200 - 202
68	4-Br	"	Pc <sub>0+05</sub> 194 - 195
69	4-CF <sub>3</sub>	"	Pc <sub>0+1</sub> 184 - 186
70	2-Cl,4-Br	"	Pc <sub>0+1</sub> 206 - 209

375	Ejemplo No	(R) <sub>n</sub>	Z	Pp. (nº)
	71	4-Cl		64-66
	72	2,4-Cl		65-67
360	73	4-Cl		64-67
	74	4-CF <sub>3</sub>		91-92
385	75	2,4-Cl		67-70
	76	2,4-Cl		102-104
	77	4-CF <sub>3</sub>		67-69
390	78	2,4-Cl		101-103
	79	4-Cl		81-82
395			NO <sub>2</sub>	

(Continuación)

Ejemplo No	(R) <sub>n</sub>	Z	Pf. (°C)
80	2,4-Cl		104 - 106

400



Ejemplo No	R(n)	R <sub>1</sub> (n <sub>1</sub> )	R <sub>3</sub>	Pf. (°C)
81	4-Cl	H	-CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> +2 <sup>1</sup> 220 - 222
82	4-Cl	H	-CH CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> +05 <sup>1</sup> 214 - 216
83	4-Cl	H	-CH <sub>2</sub> -CH CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> +05 <sup>1</sup> 223 - 226
84	2,4-Cl	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> +1 <sup>1</sup> 234 - 236
85	2,4-Cl	H	-CH CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> +1 <sup>1</sup> 237 - 239
86	4-CF <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> +2 <sup>1</sup> 194 - 197
87	4-CF <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	PC <sub>0</sub> +1 <sup>1</sup> 207 - 210

410

415

Ejemplo 88:

Ester metílico del ácido 2-[4'-(2'',4''-diclorobencil)-fenoxi]-propiónico

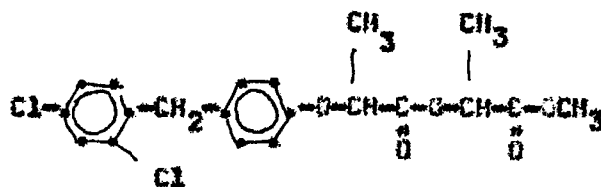
420

44 g de ácido 2-[4'-(2'',4''-diclorobencil)-fenoxi]-propiónico, 27 g de éster metílico del ácido 2-bromopropiónico, 21 g de carbonato potásico anhidro y 100 ml de acetona se agitan durante 8 horas a 60°C. Tras el enfriamiento hasta 20°C se separan las sales inorgánicas mediante filtración. Del filtrado se separa la acetona por medio de destilación y el residuo se destila en el vacío.

425

Se obtienen 51 g = 91,6 % de la teoría del punto de condensación,  $n_D^{25}$ : 165 - 166°C.

430



Ejemplo 89:

Ester dietílico del ácido 2-[4'-(4''-clorofenoxi)-fenoxi]-propiónico

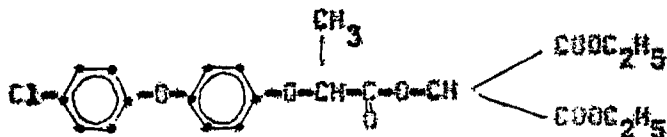
435

32 g de sal ácida del ácido 2-[4'-(4''-clorofenoxi)-fenoxi]-propiónico, 27 g de éster dietílico del ácido bromalónico, 1 ml de dimetilformamida y 150 ml de tolueno se agitan durante 18 horas a 80°C. Tras la aspiración del bromuro sódico se separa del filtrado mediante destilación el tolueno y el excedente de éster dietílico del ácido bromalónico.

440

Se obtienen 43 g de éster amarillo claro = 96,0 % de la teoría  $n_D^{25}$  1.5300

445



Ejemplo 90.

Éster dietílico del ácido 2-(4'-(2'',4''-diclorofenoxi)-fenoxi)-propionil-tartrónico

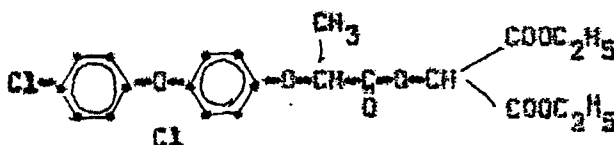
450

35 g de sal sódica del ácido 2-(4'-(2'',4''-diclorofenoxi)-fenoxi)-propiónico, 27 g de éster dietílico del ácido bromalónico, 1 ml de dimetilformamida y 150 ml de tolueno se agitan durante 18 horas a 80°C. Tras el enfriamiento hasta 20°C y la aspiración del bromuro sódico se separa por destilación del filtrado el tolueno y el excedente del éster dietílico del ácido bromalónico.

455

Se obtienen 47 g de aceite de color amarillo claro = 97 % de la teoría  $n_D^{25} : 1,5337$

460



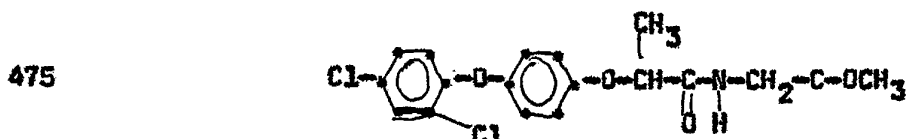
Ejemplo 91

Éster glicínico del ácido 2-(4'-(2'',4''-diclorofenoxi)-fenoxi)-propionil-glicínico

465

A 14 g (0,152 mol) de éster glicínico, liberado recientemente del clorhidrato del éster glicínico, disueltas en 80 ml de tolueno se añade a gotas a 10°-15°C una solución de 24 g (0,076) de cloruro del ácido 2-(4'-(2'',4''-diclorofenoxi)-fenoxi)

propiónico en 40 ml de tolueno en 30 min. A continuación se agi  
470 ta durante 2 horas a 15° - 22°C. El clorhidrato del éster gli  
cinmético originado se aspira. Del filtrado se separa por  
destilación en el vacío al tolueno, se obtienen 30 g de acei  
te de color amarillo claro  $n_D^{25}$  : 1,5652



EJEMPLOS BIOLÓGICOS: HERBICIDAS

Ejemplo I: Tratamiento previo al brote

480 Semillas de hierbas se sembraron en tiestos y los preparados  
según la invención, formulados como polvos proyectables o con  
centrados en emulsión, se pulverizaron en diferentes dosifica  
ciones sobre la superficie de la tierra. A continuación se  
colocaron los tiestos durante cuatro semanas en un invernadero  
y el resultado del tratamiento se comprobó al igual que en  
485 los ejemplos siguientes mediante una valoración según el esque  
ma de Bolle (ver esquema de valoración)

Los preparados según la invención señalados en la tabla I pre  
sentan un efecto muy bueno contra las malas hierbas, que se  
da asimismo en la mayor parte de las especies incluso con la  
490 dosificación más baja de 0,15 kg de sustancia activa por ha.  
Los preparados comparativos Fluorodifen y Mecoprop mostraron  
un efecto considerablemente inferior contra las hierbas.

Ejemplo II. Tratamiento posterior al brote

495 Semillas de hierbas fueron sembradas en tiestos y cultivadas  
en invernadero. 3 semanas después de la siembra los prepara-  
dos según la invención formulados como polvos proyectables  
o concentrados en emulsión, se pulverizaron en diferentes do-  
sificaciones sobre las plantas y al cabo de 3 semanas de  
permanencia en el invernadero se valoró el efecto de los pre-  
500 parados.

Los preparados según la invención, señalados en  
la tabla II, presentan un efecto bueno a muy bueno contra  
las malas hierbas y son superiores a los agentes comparativos  
Fluorodifen y Mecoprop.

505 Ejemplo III.

En otro ensayo con el mismo método que en el ejemplo II (Tra-  
tamiento posterior al brote) fueron rociadas diferentes plan-  
tas de cultivo con suspensiones o emulsiones de las sustan-  
cias según la invención mencionadas en los ejemplos I y II.  
510 Incluso en la elevada dosificación de 2,5 kg/ha no presenta-  
ron daños el haba de soya, el cacahuete, judía anana, el haba,  
el guisante, la alfalfa, el lino, la berza, la colza, el pa-  
pino, el girasol, el tabaco, la zanahoria, el apio, y la ra-  
molacha azucarera. La cebada y el trigo no presentaron reac-  
515 ción alguna frente a los preparados según los ejemplos 1, 2, 8,  
11, 37, 38, 43, 47, 53, 56, y 57.

Se obtienen resultados similares, si se rocían las sustancias

sobre la superficie del suelo en el procedimiento previo al brote.

520

Esquema de valoración

Según Dollé (Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 16, 1964, 92-94.

Cifra de valor	Efecto perjudicial en % sobre					
	Malezas			Plantas de cultivo		
525	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
530	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

Tabla II

535

Cifras de valoración de malas hierbas en el caso de tratamiento previo al brote

Preparado según ejemplo	Dosis (kg/ha SA)	Especies de plantas			
		AL	SA	LO	EC
540	2,5	2	2	3	1
	0,6	3	3	5	2
	2,5	3	1	1	1
	0,6	4	2	1	2

545	Preparado según ejem plo	Dosificación (kg/ha SA)	Especies de plantas			
			AL	SA	LO	EC
	8	2,5 0,6	3 3	1 2	1 2	2 3
550	10	2,5 0,6	1 1	1 3	1 1	1 2
	11	2,5 0,6	2 2	1 2	1 1	1 1
	12	2,5 0,6	1 2	1 2	1 2	1 1
555	13	2,5 0,6	2 4	1 2	1 1	1 1
	26	2,5 0,6	2 2	1 2	1 1	1 1
560	37	2,5 0,6	1 3	1 2	1 3	1 3
	38	2,5 0,6	- -	1 3	1 3	1 4
	41	2,5 0,6	1 3	1 1	1 1	1 1
565	43	2,5 0,6	2 3	1 2	1 1	1 2
	44	2,5 0,6	1 1	1 2	1 1	1 1
570	47	2,5 0,6	2 4	1 2	1 2	1 3
	53	2,5 0,6	1 1	1 2	1 1	1 1
	54	2,5 0,6	1 2	1 1	1 1	1 1
575	55	2,5 0,6	1 2	1 1	1 1	1 1

**Tabla I:** (Continuación)

	Preparado según etiqueta	Dosificación (Kg/ha SA)	Especies de plantas			
			AL	SA	LO	EC
580	56	2,5	3	1	1	1
		0,6	4	2	1	1
	57	2,5	2	1	1	1
		0,6	3	2	2	2
585	63	2,5	1	1	1	1
		0,6	2	3	2	1
	64	5,0	-	-	1	-
		1,2	-	-	2	-
	67	5,0	-	-	1	-
		1,2	-	-	2	-
590	68	5,0	-	-	1	-
		1,2	-	-	1	-
	72	2,5	2	3	1	1
		0,6	3	6	3	3
595	73	2,5	4	2	1	2
		0,6	6	4	2	3
	90	2,5	3	1	1	3
		0,6	4	1	3	4
	Fluoradifen	2,5	7	1	1	4
		0,6	8	5	8	8
		0,15	8	7	8	9
600	Mecoprop	2,5	4	3	5	3
		0,6	7	6	8	7
		0,15	8	8	9	8

605  
 AL = Alopecurus  
 SA = Setaria  
 LO = Lolium  
 EC = Echinochloa  
 AS = Sustancia activa.

Tabla II:

610 Cifras de valoración relativas a hierbas malas en el caso de  
tratamiento posterior al brote)

Preparado según ejemplo	Dosisificación (kg/ha SA)	Especies de plantas				
		AL	SA	LO	EC	
615	1	2,5	4	1	1	1
	0,6	1	1	4	1	
	2	2,5	-	1	1	1
	0,6	-	4	3	1	
	8	2,5	-	1	2	1
	0,6	-	2	5	3	
620	10	2,5	1	1	1	1
	0,6	2	1	1	1	
	11	2,5	1	1	1	1
	0,6	2	1	1	1	
625	12	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	1	1	1	
	13	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	1	1	1	
	26	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	1	1	1	
630	37	2,5	3	2	-	1
	0,6	4	4	-	1	
	38	2,5	-	1	3	1
	0,6	-	4	5	1	
635	41	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	1	2	1	
	43	2,5	1	1	4	1
	0,6	2	2	5	1	
	44	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	1	1	1	
640	47	2,5	-	1	2	2
	0,6	-	6	6	2	

Tabla III (Continuación)

	Preparado según ejemplo	Dosisificación (Kg/ha SA)		Especies de plantas				
			AL	SA	LD	EC	AV	
345	53	2,5	1	1	1	1	1	
		0,6	1	1	1	1	1	
	54	2,5	1	1	1	1	1	
		0,6	1	1	1	1	1	
	55	2,5	1	1	1	1	1	
		0,6	1	1	1	1	1	
	56	2,5	-	1	1	1	1	
350		0,6	-	1	1	1	1	
	57	2,5	1	1	1	1	1	
		0,6	4	1	1	1	1	
	63	2,5	1	1	4	1	1	
		0,6	4	1	7	1	1	
	64	2,5	-	-	3	1	1	
655		0,6	-	-	6	1	1	
	67	2,5	1	1	-	1	1	
		0,6	1	3	-	1	1	
	68	2,5	-	4	1	1	1	
		0,6	-	5	6	1	1	
	90	2,5	1	1	1	1	1	
660		0,6	2	1	2	4	4	
	Fluroxodifen	2,5	6	2	6	4	8	
		0,6	8	3	8	6	8	
0,15		9	5	9	8	9		
665	Eacoprop	2,5	8	7	8	8	8	
		0,6	9	8	9	9	9	
		0,15	9	9	9	9	9	

AV = Avena  
 AL = Alopecurus  
 SA = Setaria  
 LD = Lolium  
 EC = Echinochloa

670

EJEMPLOS BIOLÓGICOS: FUNGICIDAS

Ejemplo IV:

675 Semillas de cebada infectadas por *Ustilago nuda* (grado de ataque 15%) fueron desinfectadas con compuestos según la invención en concentraciones de aplicación señaladas en la tabla IV, se sembraron en tiestos y fueron cultivadas primeramente a temperaturas bajas, posteriormente a temperaturas relativamente elevadas (20°C) en un invernadero. 10 - 12 semanas después se contaron cada vez los tallos sanos así como los atacados por *Ustilago nuda*, se averiguó el correspondiente grado de ataque y se calculó finalmente la eficacia.

680

En este ejemplo y en los siguientes las letras A a E equivalen a los agentes comparativos mencionados a continuación:

- 685 A = preparado combinado de 5,6-dihidro-2-metil-1,4-oxazolin-3-carboxanilida y metoxistil-Hg-silicato
- B = Mangán-etileno-1,2-bis-ditiocarbamato
- D = Tetrametiltiuram-disulfuro (TMTD)
- 690 E = Hidrocloruro de S-etil-N-(3-dimetilaminopropil)-tiofocarbamato (Proniocarb).

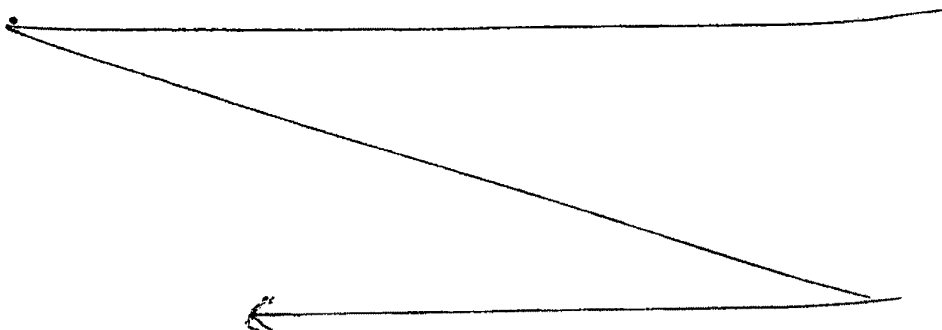


TABLA IV:

	Compuesto según ejemplo	Eficacia en % con g de desinfectante por 100 kg de semillas				
		250	200	100	50	25
695	1 (50 %)	-	100	95	60	-
	37 (50 %)	-	-	-	100	80
	89 (50 %)	-	-	-	100	90
	13 (50 %)	-	-	-	100	70
	43 (50 %)	-	-	-	100	70
700	73 (50 %)	-	100	95	50	-
	A (50 %)	100	98	90	-	-
	Plantas infectadas			0		
	no tratadas					

705 De la tabla IV se deduce el efecto excelente, superior al agente comparativo A, de los compuestos reivindicados contra la *Ustilago nuda*.

Ejemplo V I.

710 Semillas de cebada de verano, infectadas naturalmente con *Helminthosporium*, con un grado de ataque del 24% fueron desinfectadas con compuestos reivindicados (desinfectantes al 50%) en las concentraciones señaladas en la tabla VI. La siembra de las semillas se efectuó en bandejas, que a continuación se colocaron en un invernadero

715 dero. Posteriormente se contaron tanto las plantas atacadas con *Helminthosporium graminum* así como también las plantas sanas, se averiguó el correspondiente grado de ataque y finalmente se calculó la eficacia (Tabla V)

Tabla Vt

Desinfectante según ejemplo	Eficacia en % con g de desinfectante por 100 kg de semillas			
	300	200	100	100
67 (al 50%)	-	-	100	80
A (al 50%)	-	100	95	-
B (al 80%)	75	-	60	-
725 Plantas infectadas no sometidas a tratamiento			0	

730 Los resultados que se encuentran en la tabla V muestran el excelente efecto contra el *Helminthosporium* del compuesto reivindicado y la superioridad de este compuesto agente de mercurio tanto respecto al agente comparativo B carente de mercurio como también respecto al agente comparativo A que contiene mercurio.

Ejemplo VI:

735 Semillas de remolacha azucarera infectadas naturalmente con *Phoma betae*, con un grado de ataque del 60% aproximadamente, fueron desinfectadas con el compuesto reivindicado, se colocaron

740 en bandejas y fueron cultivadas en un invernadero a 20°C. 3 se-  
manas después de la siembra fueron analizadas las plantitas  
de remolacha azucarera para observar el ataque con *Phoma be-*  
*tas* y se averiguó la eficacia del compuesto reivindicado.

Tabla VI:

Desinfectante según ejemplo	Eficacia en % con g de sustancia activa por 100 kg de semillas			
	300	200	100	50
745 56 (al 50%)	-	-	100	80
D (al 80%)	100	95	85	75
Plantas infectadas no sometidas a tra- tamiento	0			

750 Ejemplo VII:

En un suelo infectado regular e intensamente con *Pythium*  
*ultimum* se mezcló y distribuyó homogéneamente el compuesto  
reivindicado. El suelo tratado de este modo sirvió para re-  
llenar tiestos de plástico y en cada tiesto se sembraron a  
755 continuación 10 semillas de guisantes. 8 a 10 días después de  
la siembra tuvo lugar la valoración de los ensayos, averiguán-  
dose el número de plantas sanas, brotadas y se calculó la  
eficacia del compuesto reivindicado. Como controles sirvie-  
ron tiestos con tierra infectada, no sometida a tratamiento.

760 Tabla II:

De las tablas VI y VII se puede deducir el excelente efecto

fungicida, superior a los agentes comparativos D y E, de los compuestos reivindicados.

765

Tabla VII:

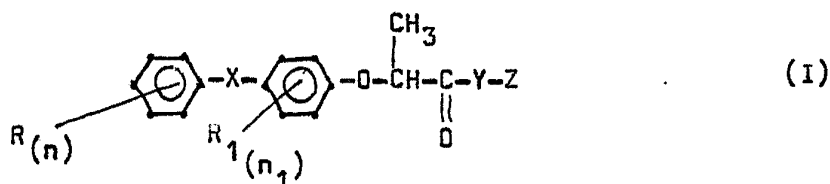
Compuesto según ejemplo	Eficacia en % con mg de sustancia activa por kg de suelo			
	200	100	50	25
26	100	100	100	80
E	80	70	60	-
Suelo infectado no sometido a tratamiento	0			

770

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

1). Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas y fungicidas de la fórmula I

775



780

en la que significan

R, R<sub>1</sub> sustituyentes iguales o diferentes del grupo halógeno, halogenoalquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), nitro, alcoxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alquiltío-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

n, n<sub>1</sub> números enteros de 0 a 3.

785

X -O- o -CH<sub>2</sub>-,

Y O, S, NH y

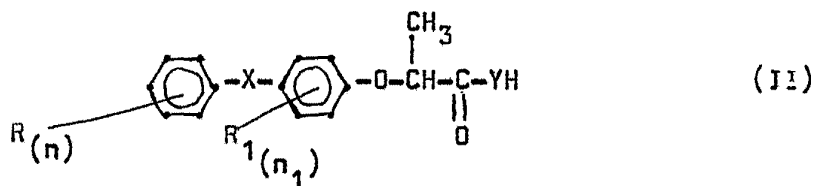
Z un grupo cianetilo o un resto de la fórmula  $-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}_3$

790 A un grupo metileno sustituido eventualmente por  $-\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{COCH}_3$  u otro resto de la fórmula  $-\text{COOR}_3$  o un  
resto fenileno sustituido eventualmente una o dos ve  
ces por alquilo- $(\text{C}_1-\text{C}_4)$ , halógeno y/o nitro, y

$\text{R}_3$  Alquilo- $(\text{C}_1-\text{C}_4)$

que se caracteriza por el hecho de que se hacen reaccionar  
de la forma conocida en sí o bien

795 a) compuestos de la fórmula general II



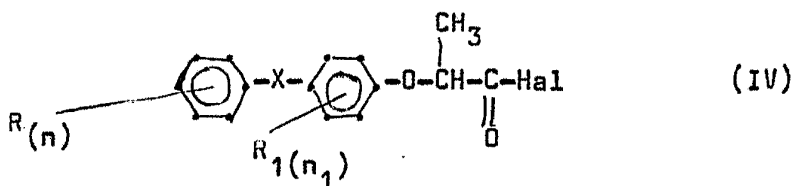
800 o sus sales alcalinas o amónicas con compuestos de la fórmu  
la III



ó

b) Compuestos de la fórmula general IV

805



con compuestos de la fórmula V

810



o con sus compuestos alcalinos o amónicos, eventualmente en

presencia de un medio fijador de ácido.

2). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPO  
SICIONES HERBICIDAS Y FUNGICIDAS"

Esta Memoria consta de 33 hojas foliadas y meca  
nografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 17 de Junio de 1,977

A handwritten signature in black ink, appearing to be the initials 'ba' or similar, written in a cursive style.