

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

6 NOV. 1977
Se inscribió en el Registro
de la Propiedad Industrial
el día 14 de Julio de 1977
con el número 460.725

(11) NUMERO	(10) A1
(21) 460.725	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
14 Julio 1.977	

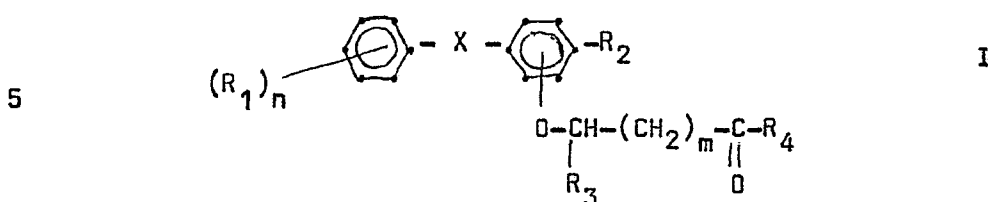
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 26 32 581.5	20 Julio 1.976	República Federal Alemana
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C - A01N	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS"		
(71) SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
D-6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA -		
(72) INVENTOR (ES)		
1) Dr. Gerhard Hörlein	4) Dr. Peter Langelüddecke.	derechos a la
2) Dr. Hubert Schönowsky	1) a 4) de nacionalidad	solicitante.
3) Dr. Hermann Bieringer	alemana, han cedido sus	Ley 25-7-57.
(73) TITULAR (ES)		
La misma solicitante		
(74) REPRESENTANTE		
D. Pablo Agudo Obregón		

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS".

Memoria descriptiva

Objeto de esta invención es un procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas de fórmula general



en la que significan

R_1 = halógeno, alquilo-(C_1-C_4), NO_2 o CN ,

R_2 = NO_2 , CN o CF_3

10 n = 1 a 3

m = 0 - 2,

X = O o S,

R_3 = Alquilo-(C_1-C_4),

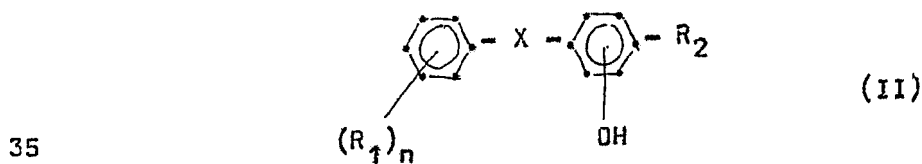
15 R_4 = OH, Alcoxi-(C_1-C_8), que puede estar sustituido por halógeno, alcoxi-(C_1-C_2) y o hidroxilo, alquiltío-(C_1-C_6), alquenciloxi-(C_3-C_6), alquenciloxi-(C_3-C_6), cicloalquilo-(C_5-C_8), cicloalquenciloxi-(C_5-C_8), amino, hidracino, alquilamino-(C_1-C_4), di-(C_1-C_4)-alquilamino, fenilamino, feniloxi, feniltío (pudiendo estar sustituido también el resto fenilo por halógeno, CF_3 , CH_3 , OH y/o

20

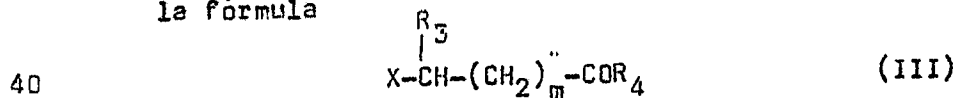
alcoxicarbonilo-(C₁-C₂) o el grupo -Ocat, equivalien
do cat al catión de una base inorgánica u orgánica.

Restos preferidos para R₁ son halógeno, especial
mente Cl o Br; para R₂ = NO₂; para R₃ = CH₃; para R₄ = alco
xi-(C₃-C₈), que puede estar sustituido especialmente una o
dos veces por halógeno y/o alcoxi-(C₁-C₂), NH₂, OH y Ocat;
significando cat preferentemente un catión alcalino, por
ejemplo Na⁺ o K⁺, amonio o el catión de una base orgánica co
mo por ejemplo, dimetilamina o etanolamina, n es especial
mente 1 o 2, m preferentemente 0 o 1.

Los compuestos según la invención se pueden obtener
haciendo reaccionar fenoxifenoles de la fórmula



eventualmente en presencia de un medio fijador de ácido, o
fenolatos adecuados con derivados del ácido carboxílico de
la fórmula



en la que X representa halógeno, y los compuestos de la fó
mula (I) obtenidos de esta manera, se transformen en otros
derivados funcionales de la fórmula (I) mediante esterifica
ción, saponificación, salificación, transesterificación o
amidación.

En la fórmula(III) X significa preferentemente cloro o bromo. Como sustancias de partida se utilizan según esto sobre todo el ácido 2-bromopropiónico o el ácido 2-cloropropiónico o sus derivados respectivamente.

50 La reacción se efectúa ventajosamente en un disolvente orgánico, Como disolventes se utilizan ventajosamente cetonas, como acetona o dietilcetona, amidas de ácido carboxílico como dimetilformamida, sulfóxidos como dimetilsulfóxido o hidrocarburos aromáticos como benceno o tolueno.

55 Si se parte de fenoles libres de la fórmula(II), se trabaja en presencia de un compuesto alcalino para enlazar ácido halógeno que se libera, como, por ejemplo, carbonato potásico o una base orgánica terciaria, por ejemplo trietilamina.

60 Una vez concluida la reacción, se separa de la sal hidrácida de halógeno formada mediante filtración o tratamiento con agua y después de la eliminación eventualmente subsiguiente del disolvente orgánico se aísla el éster formado u otros derivados del ácido carboxílico obtenido.

65 Los derivados obtenidos de este modo se pueden purificar según procedimientos habituales, por ejemplo mediante destilación o recristalización a partir de disolventes orgánicos, eventualmente mezclados con agua.

70 Los diversos derivados funcionales de la fórmula(I) se pueden convertir unos en otros de la forma conocida en sí.

Por ejemplo ésteres del ácido carboxílico obtenidos se pueden saponificar con álcali, utilizándose y calentándose ven
tajosamente lejías acuosas en presencia de alcoholes inferio
res. La solución alcalina se acidifica finalmente, precipipi
75 tándose los ácidos libres en forma cristalina u oleosa.

Los ácidos libres de la fórmula(I), obtenidos me-
diante saponificación o preparación a partir de ácidos halo
genpropiónicos ($R_4=OH$), se pueden convertir posteriormente
en otros ésteres de forma habitual. En este caso lo mejor es
80 trabajar en presencia de cantidades catalíticas de ácido,
como ácido sulfúrico, ácido toluensulfónico o ácido clorhí
drico o en presencia de otros catalizadores ácidos. Como
tales podemos señalar ácidos de Lewis como trifluoruro de bo
ro o también intercambiadores ácidos de iones.

85 Para la esterificación se pueden utilizar también
los cloruros de ácido, fácilmente accesibles mediante feac-
ción de los ácidos carboxílicos de la fórmula(I) de cloruros
de ácido inorgánicos con cloruro de tionilo, proporcionando
los cloruros de 'ácido mencionados con los alcoholes señala
90 dos los ésteres correspondientes.

Otros derivados de la fórmula(I) se obtienen median
te reacción de los cloruros de ácido o de ésteres con aminas
o anilinas.

95 Las sustancias de partida de la fórmula (II) se
obtienen por ejemplo preparando a partir de fenoles y clora

nisoles sustituidos los correspondientes difeniléteres y se convierten éstos a continuación, de la forma conocida en sí, en los fenoxifenoles deseados, mediante una disociación del éter.

100 Las sustancias según la invención presentan en el procedimiento previo y posterior al brate un efecto herbicida bueno contra una serie de malas hierbas dicotiledóneas que representan problemas importantes desde el punto de vista económico en las más diversas regiones de cultivo agrícola de la tierra . Especialmente se combaten bien exponen

105 tes difíciles de combatir como el amor del hortelano (Galium) y la Ipomoea, plantas perjudiciales importantes de la region climática europea por una parte, y de las regiones de cultivo subtropicales por la otra, además de muchas otras especies de malas hierbas. Los compuestos según la invención se caracterizan por una tolerancia especial en cultivos monocotiledóneos como trigo, cebada, arroz, sorgo y maíz, pero presentan también una eficacia selectiva en algunos cultivos dicotiledóneos como habas de soya y cacahuetes etc.

110 En los cultivos mencionados no se observan daños de ninguna clase incluso con concentraciones de 2,5 kg/ha. Bajo condiciones favorables, como por ejemplo en el cultivo de arroz de agua, se combaten también perfectamente las malas hierbas monocotiledóneas en plantas de cultivo monocotiledóneas, por ejemplo carizzo perenne (Eleocharis) o plantas

115

120

de un año como la Echinochloa y especies de carizzo anuales.

Por esta razón los compuestos se pueden utilizar para la obtención de agentes herbicidas en los que están contenidas las sustancias activas de la fórmula(I) en un
125 2 a un 95%. Estos agentes se pueden aplicar como concentrados emulsionables, polvos humectables, soluciones pulverizables, polvos proyectables y granulados en las formas habituales de preparación.

Polvos humectables son preparados dispersables homogeneamente en agua, que contienen junto a la sustancia activa otros diluyentes o sustancias inertes, humectantes, por ejemplo alquifenoles polioxetilizados, oleilaminas o estearilaminas polioxetilizadas, alquilsulfonatos o alquifenilsulfonatos y dispersantes, por ejemplo sodio ligninsulfónico,
130 co, sodio 2,2-dinaftilmetan-6,6'-disulfónico, o sodio metiltaurínico.
135

Concentrados emulsionables se obtienen mediante disolución de la sustancia activa en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xilol o también hidrocarburos aromáticos de punto superior de ebullición y la adición de un humectante no iónico (emulsionante) por ejemplo un alquifenol polioxetilizado o una oleilamina o estearilamina polioxetilizada.
140

Se obtienen polvos proyectables moliendo la sustancia activa con sustancias sólidas, finamente distribuidas
145

por ejemplo talco, arcillas naturales, como caolina, bentonita, pirofilita o tierra de infusorios.

150 Las soluciones pulverizables, tal como se manejan muchas veces en botes pulverizadores, contienen la sustancia activa disuelta en un disolvente orgánico, además se encuentra por ejemplo como agente expansivo una mezcla de hidrocarburos fluorclorados.

155 Los granulados se pueden obtener o bien mediante pulverización de la sustancia activa sobre material inerte, granulado, adsorbente, o mediante aplicación de concentrados de sustancia activa por medio de adhesivos, 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 pueden
160 obtener sustancias activas adecuadas de la manera habitual para la preparación de granallas de fertilizantes - si se desea, mezcladas con fertilizantes-.

165 En el caso de agentes herbicidas pueden ser diferentes las concentraciones de las sustancias activas en las formulaciones usuales en el comercio. En los polvos humectables la concentración de sustancia activa varía por ejemplo entre un 10% y un 95% aproximadamente, el resto comprende los aditivos de formulación señalados anteriormente. En
170 el caso de concentrados emulsionables la concentración de sustancia activa es de un 10% a un 80%. Las formulaciones

pulverulentas contienen casi siempre un 5 a un 20% de sustancia activa, las soluciones pulverizables un 2 a un 20%. Si se trata de granulados, el contenido de sustancia activa depende en parte de si el compuesto activo se encuentra en esta
175 do 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 ejem
180 plo en el caso de polvos humectables y concentrados emulsio nables por medio de agua. Las preparaciones pulverulentas y granuladas así como las soluciones pulverizables no se diluyen más con otras sustancias inertes antes de la aplicación. Con las condiciones externas como temperatura, humedad etc., varía la cantidad requerida de aplicación. Esta puede osci
185 lar dentro de ampñios limites, por ejemplo entre 0,1 y 10,0 kg/ha de sustancia activa, pero fluctúa preferentemente entre 0,3 y 5 kg/ha.

Las sustancias activas según la invención se pueden combinar con otros herbicidas e insecticidas del suelo.

Otra forma de aplicación de la presente sustancia
190 activa consiste en su mezcla con fertilizantes, por lo que se obtienen agentes fertilizantes y al mismo tiempo herbicidas.

EJEMPLOS DE FORMULACION

Ejemplo A:

195 Se obtiene un polvo humectable, fácilmente dispersable en

agua, mezclando

25 partes de peso de éster isobutílico del ácido 2-(3-(2',4'-diclorfenoxi)-6-nitrofenoxi)-propiónico como sustancia activa

200 64 partes de peso de cuarzo, que contiene caolina, como sustancia inerte,

10 partes de peso de potasio ligninsulfónico y

1 parte de peso de sodio oleilmetiltaurínico como humectante y dispersante

205 y se molutura en un molino de púas.

Ejemplo B:

Se obtiene un polvo proyectable, que es perfectamente idóneo para su aplicación como agente exterminador de malas hierbas, mezclando

210 10 partes de peso de éster isobutílico del ácido 2-(3-(2'-4'-diclorfenoxi)-6-nitrofenoxi)-propiónica como sustancia activa y

90 partes de peso de talco como sustancia inerte y se machaca en un molino de percusión,

215 Ejemplo C:

Un concentrado emulsionable comprende

15 partes de peso de éster isobutílico del ácido 2-(3-(2'-4'-diclorfenoxi)-6-nitrofenoxi)-propiónico

75 partes de peso de ciclohexanona como disolvente y

220 10 partes de peso de nonilfenol oxetilizado (10 AeO) como emul

sionante

Ejemplo D:

Un granulado comprende, por ejemplo, aproximadamente
2-15 partes de peso de éster isobutílico del ácido 2- $\sqrt{3}$ -(2'-
225 4'-diclorfenoxi)-6-nitrofenoxi]-propiónico
y materiales inertes como sustrato del granulado, como por
ejemplo stapulgita, granulado de piedra pómez y arena de cuarzo

EJEMPLOS DE OBTENCION

Norma general relativa a ésteres del ácido fenoxifenoxicarbo
230 xílico de la fórmula general I

Ejemplo A:

0,1 mol de fenol(II) se disuelven en 50 ml de metiletilceto
na, se añaden 0,11 mol de carbonato potásico(sin agua) y se
vierten a gotas 0,11 mol de éster del ácido halogencarboxíli
235 co(III). A continuación se calienta bajo reflujo unas 16
horas. Después de esto se adiciona con agua helada, se toma
en cloruro de metileno, se seca sobre Na_2SO_4 , se separa el
disolvente por destilación y el producto bruto según la fórmu
la general(I) se lleva o bien a cristalización o se destila
240 en el vacío.

Ejemplo B:

0,1 mol del éster del ejemplo A se disuelve en 270 ml de me
tanol, se añade a gotas 24 ml de una solución de hidróxido
sódico al 45% y se calienta durante 2 horas al reflujo. A
245 continuación se separa el disolvente por medio de la destila

ción y se aísla el ácido correspondiente como sal sódica.
El ácido libre se libera mediante ácido clorhídrico diluido.

Ejemplo C:

- 250 a) 0,1 mol del ácido del ejemplo B se adiciona con 80 ml de cloruro de tionilo y se calienta durante 6 horas al reflujo. A continuación se separa mediante destilación el excedente de cloruro de tionilo y se toma el cloruro de ácido en tolueno.
- 255 b) A 0,1 mol de un alcohol(HOR_4), disuelto en 50 ml de tolueno, se añade 0,1 mol de hidróxido sódico, disuelto en 50 ml de agua. Aproximadamente a unos $25^\circ - 40^\circ\text{C}$ se añade a gotas 0,1 mol de cloruro de ácido del ejemplo C disuelto en tolueno. Al cabo de 1 hora aproximadamente se separa la solución de tolueno, se lava con agua y se
- 260 seca sobre carbonato potásico. Tras la separación del disolvente mediante destilación, el producto bruto según la fórmula general(I) se lleva a la cristalización o se purifica mediante destilación.

Ejemplo D:

- 265 Se ponen en un recipiente 0,2 mol de una solución de hidracina (al 80%) y se añaden 50 ml de tolueno. A continuación se añade a gotas a unos 30°C 0,1 mol de cloruro de ácido según ejemplo C en 50 ml de tolueno. Una vez terminada la reacción, se separa la fase de tolueno, se lava con agua y se
- 270 seca sobre sulfato sódico. Tras la separación del tolueno

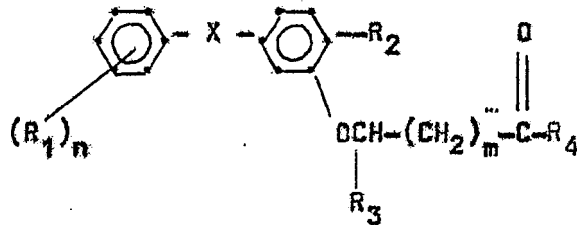
mediante destilación, se aisla la hidracida.

Ejemplo E:

275 A 0,1 mol de cloruro de ácido (obtenido según ejemplo C), disuelto en 50 ml de tolueno, se añade 0,1 mol de trietilamina. A 25-40°C se instila gota a gota 0,1 mol de una amina alifática o de una anilina respectivamente. Se deja reaccionar durante 1 hora y se añade agua a continuación. Se separa la fase de tolueno, se lava con agua y se saca sobre sulfato sódico. Tras la separación del tolueno mediante destilación, se aisla la amida o anilina.

280

Los compuestos de la fórmula



285

obtenidos de esta manera se citan en la tabla siguiente.

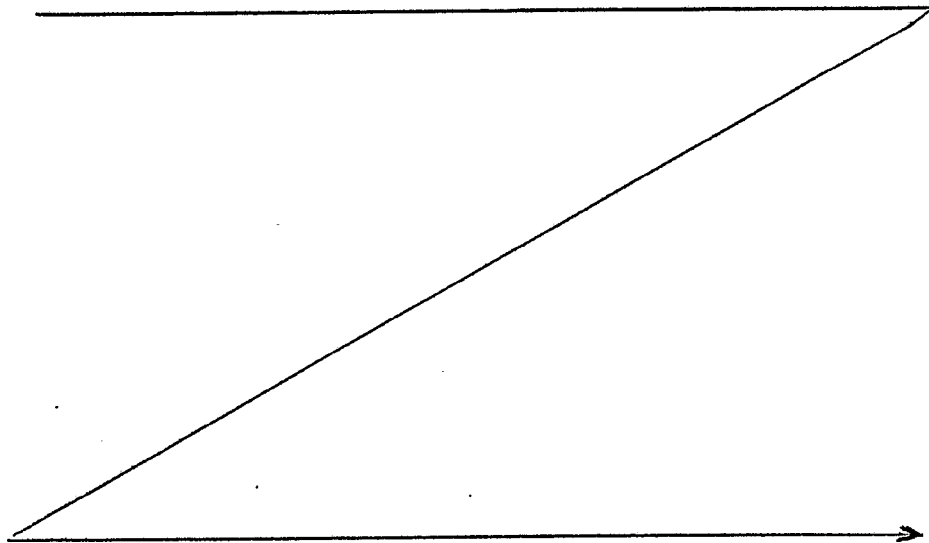



TABLA I





Ejemplo no	(R ₁) _n	X	R ₂	R ₃	m	R ₄	Pf. / Pc. / n _D	Norma
1	4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH ₃	Pf. 77-78°C	A
2	4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	Pf. 70-71°C	A
3	4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH(CH ₃) ₂	Pf. 82-84°C	A
4	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Pc _{0,2} : 203-204°C	A
5	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH ₃	Pf. 76-79°C	A
6	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	Pf. 88-89°C	A
7	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH(CH ₃) ₂	Pf. 66-67°C	A
8	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Pc _{0,2} : 211-213°C	A
9	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	-	A
10	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ -CH-C ₄ H ₉	n _D ²⁴ : 1,5391	A
11	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH ₂ -CH ₂ -Cl	Calc. C:50.2% H:4.0%	C
12	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	Obt. C:49.9% H:4.2%	A
13	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH ₂ -CH=CH ₂	Pf. 84-87°C	A
14	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH ₂ -C≡CH	n _D ²² : 1.5759	C
15	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O- 	Pf. 56-59°C	A
16	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OH	Pf. 109-110°C	B

290

295

300

305

Ejemplo No	(R ₁) _n	X	R ₂	R ₃	m	R ₄	Pf. / Pc. / n _D	Norma
17	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O ⁻ Na ⁺	Pf. 110-115°C	B
18	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O ⁻ HN ⁺ (CH ₃) ₂	Pf. 118-121°C	B
19	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-NH ₂	Pf. 155-157°C	E
20	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-NH-NH ₂	Pf. 116-120°C	D
21	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	CH ₃ -N-C ₄ H ₉ (n)	n _D ²⁴ : 1.5745	E
22	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-NH-C ₂ H ₅	Pf. 113-116°C	E
23	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-S- 	n _D ²⁴ : 1.6335	C
24	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O- 	Pf. 98-99°C	C
25	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-NH- 	Pf. 159-160°C	D
26	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-NH- 	Pf. 196-199°C	D
27	2,4,6-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-	A
28	2,4,6-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH(CH ₃) ₂	-	A
29	2,4,6-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OH	-	B
30	2,4,6-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-NH ₂	-	E
31	2,4-Cl	0	Cl	-C ₂ H ₅	0	-OC ₂ H ₅	-	A

310

315

320




Ejemplo No	(R ₁) _n	X	R ₂	R ₃	m	R ₄	Pf./Pc./nD	Norma
32	2,4-Cl	0	CN	-CH ₃	0	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	-	A
33	2,4-Cl	0	CN	-CH ₃	0	-OH	-	B
34	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	1	-OH ₃	-	C
35	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	1	-OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-	C
36	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	1	-O(CH ₂) ₂ -OCH ₃	-	C
37	2,4-Cl	S	NO ₂	-CH ₃	0	-O-C ₂ H ₅	-	A
38	2,4-Cl	S	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-	A
39	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-C ₆ H ₁₃ (n)	Calc. N:2,8% Hal: 14.2% Obt. N:2,0% Hal: 14.5%	A
40	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-C ₂ H ₅	0	+O-C ₄ H ₉ (n)	-	A
41	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	1	-OC ₂ H ₅	-	C
42	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	1	-OH	-	B
43	2-Cl, 4-Br	0	CN	-CH ₃	0	-O-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-	A
44	2-Cl, 4-Br	0	CN	-CH ₃	0	-OCH(CH ₃) ₂	-	A
45	2-Cl, 4-Br	S	NO ₂	-CH ₃	0	-OC ₄ H ₉ (n)	-	A
46	2-Cl, 4-Br	S	NO ₂	-CH ₃	0	-O-C ₆ H ₁₃ (n)	-	A
47	2,4,6-Cl	0	CN	-C ₂ H ₅	0	-OH	-	B
48	2,4,6-Cl	0	CN	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	-	A
49	2,4,6-Cl	S	CN	-CH ₃	0	-OCH(CH ₃) ₂	-	A

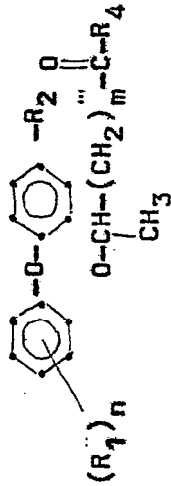
325

330

335

340

Ejemplo No	(R ₁) _n	X	R ₂	R ₃	m	R ₄	Pf. / Pc. / n _D	Norma
50	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH ₃	Pf. 84-86°C	A
51	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH(CH ₃) ₂	Pf. 65-66°C	A
52	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH ₂ -CH=CH ₂	Pf. 68°C	A
53	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Pf. 53-54°C	A
345						$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Pf. 59-61°C	A
54	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O- 	Pf. 51-52°C	A
55	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O- 	Pf. 77-80°C	A
56	4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH ₃	Pf. 53-56°C	A
57	4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	Pf. 50-51°C	A
58	4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OC ₃ N ₇ (n)	n _D ²² : 1.5965	A
59	4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	n _D ²⁴ : 1.5672	A
60	4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂		A
61	4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Pf. 58-60°C	A
62	4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-C ₆ H ₁₃ (n)	n _D ²³ : 1.5671	A
63	4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O- 	Pf. 63-64°C	A
64	2,4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	n _D ²⁴ : 1.5961	A
65	2,4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Calc. N: 2.7%, Br: 31.0% Obt. N: 2.6%, Br: 31.3%	A
66	2,4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ (n)	n _D ²⁵ : 1.5632	A



360

TABLE 2

Ejemplo No	(R ₁) _n	X	R ₂	R ₃	m	R ₄	Pf./ Pc./nD	Norma
67	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	P.de C.O.3: 212-218°C	A
68	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	1	-O-C ₃ H ₇ (m)	-	A
69	2,4-Cl	0	CN	-CH ₃	0	-O-CH ₂ -CH ₂ -Cl	-	C
70	2,4-Cl	S	NO ₂	-CH ₃	0	-O-C ₄ H ₉ (n)	-	A
71	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OH	-	B
72	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	1	-O-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-	C
73	2-Cl, 4-Br	0	CN	-CH ₃	0	-OC ₄ H ₉ (n)	-	A
74	2-Cl, 4-Br	S	NO ₂	-CH ₃	0	-O(CH ₂) ₂ -OCH ₃	-	A
75	2,4,6-Cl	0	NO ₂	-C ₂ H ₅	0	-OCH ₃	-	A
76	2,4,6-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	1	-O--H	-	A
77	2,4,6-Cl	0	CN	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	-	A
78	2,4,6-Cl	S	NO ₂	-CH ₃	0	-OH	-	B

365


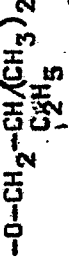
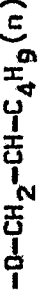

370

375

Ejemplo No	(R ₁) _n	X	R ₂	R ₃	m	R ₄	P.F./P.C/ <i>n</i> _D	Norma
79	2,4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	P.C _{0,3} 207-210°C	A
80	2-Cl, 4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	-	A
81	2,4,6,-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH(CH ₃) ₂	-	A
82	4-F	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-C ₄ H ₉ (n)	-	A
83	4-Br	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	<i>n</i> _D ²² 1.5813	A
84	2-CH ₃ , 4-Cl	0	NO ₂	-CH ₃	0	-O-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-	A
85	4-CN	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OCH ₃	-	A
86	4-CH(CH ₃) ₂	0	NO ₂	-CH ₃	0	-OH	-	B

380

385

Ejemplo No	(R ₁) _n	X	R ₂	R ₃	R ₄	Pf./Pc./n _D	Notma
101	4-Br	0	NO ₂	-CH ₃		Calc. N: 2.9%, Br: 16.8% Obt. N: 3.0%, Br: 17.1%	A"
102	2,4-Br	0	NO ₂	-CH ₃		n _D ²⁴ : 1.5877	A
103	2,4-Br	0	NO ₂	-CH ₃		n _D ²⁵ : 1.5670	A
104	2,4-Br	0	NO ₂	-CH ₃		n _D ²⁴ : 1.5903	A

405

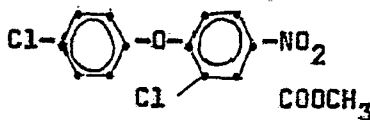
EJEMPLOS DE APLICACION

Ejemplo I: (Previamente al brote)

410 Para la comprobación del efecto sobre el suelo, los compuestos reivindicados se pulverizaron en el procedimiento previo al brote sobre tiestos, en los que previamente se habían sembrado diversas especies de malas hierbas. Tras la aplicación de las sustancias se instalaron los tiestos en el invernadero y se valoró repetidamente el efecto herbicida sobre las plantas experimentales. La evaluación final tuvo lugar 4 semanas
415 después del tratamiento y proporcionó los resultados tal como están expuestos en la tabla I.

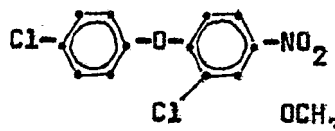
Como agentes comparativos se utilizaron

A Bifenox (Modown)



420

B 2,4-diclorfenil-3-metoxi-4-nitrodifeniléter



425

Al igual que en los demás ejemplos, el resultado del tratamiento se averiguó mediante una valoración según el esquema de BOLLE (Nachr. blatt des Dt. Pflanzenschutzdienstes 16, 1964, 92-94). Se ha observado que los compuestos reivindicados, en dosis reducidas, tienen ya una eficacia herbicida buena contra malas hierbas perjudiciales. Presentan una gran superioridad sobre todo al combatir el crisantemo.

Esquema de valoración según Bolle

430

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

435

440

Ejemplo II: Posterior al brote)

445 Para la comprobación del efecto sobre las hojas se pulveriza
ron los compuestos sobre malas hierbas ya brotadas de 8 a 15
cm de tamaño, que fueron cultivadas en tiestos. A continua-
ción se valoró igualmente al cabo de tres semanas el efecto
herbicida en el invernadero. En este caso resultó, tal como
esta expuesto en la tabla II, en comparación con las sustan-
cias comparativas una superioridad de la eficacia contra casi
450 todas las malas hierbas perjudiciales examinadas. Se atacó
considerablemente mejor a especies de malas hierbas que son
difíciles de combatir, como el crisantemo, la ipomoea etc.

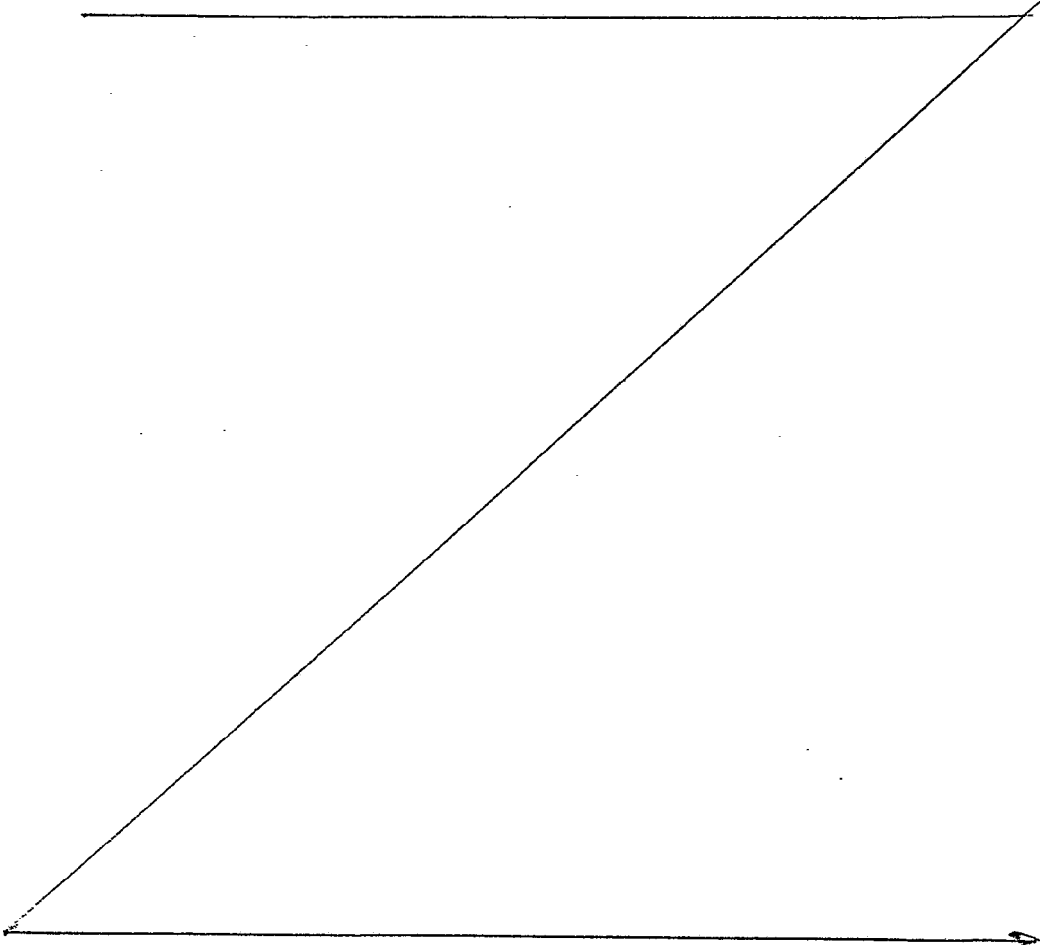


TABLA I: Comparación del efecto contra malas hierbas latifolias en el procedimiento previo al brote

Producto	Kg SA/he	Sinapis	Galium	Cheno- podium	Metri- caria	Stellaria	Ameran- thus	Ipomoea	Chrysan- themum
455	2,5	1	2	1	1	3	1	2	1
	0,6	6	3	1	1	8	1	5	1
6	2,5	7	1	-	-	8	1	9	1
	0,6	8	7	-	-	9	1	9	1
7	2,5	8	3	-	-	7	1	7	1
	0,6	9	8	-	-	9	1	9	2
8	2,5	2	1	1	1	3	1	5	1
	0,6	7	2	1	1	7	1	6	1
A	2,5	8	1	1	1	8	1	8	3
	0,6	9	5	1	1	9	1	9	6
B	2,5	1	-	-	4	8	1	9	6
	0,6	9	-	-	7	8	2	9	8

TABLA II: Comparación del efecto en el procedimiento posterior al brote (valoración: 3 semanas después de la aplicación)

Producto	Kg SA/ha	Sinapis	Galium	Chenopodium	Matri- caria	Chrysan- themum	Setallaria	Amaran- thus	Ipomoea
470	2,5	6	4	1	1	1	8	1	5
	0,6	8	5	1	5	2	9	2	6
8	0,5	2	3	1	1	1	7	1	1
	0,6	4	5	1	1	1	8	1	1
A	2,5	8	7	4	6	8	9	3	4
	0,6	9	8	8	9	9	9	6	7
B	5,0	8	-	4	8	9	8	7	4
	2,5	9	-	7	9	9	9	8	6

Ejemplo III

480 Con una serie de otros compuestos, se obtuvieron los resultados siguientes al aplicarse los procedimientos, según los ejemplos I y II, previos y posteriormente al brote:

Ejemplo No	Kg/ha SA	Resultados biológicos			
		Previo al brote		Posterior al brote	
		Matricaria	Amaranthus	Matricaria	Amaranthus
485	2,5	-	1	-	1
	0,6	-	-	-	-
	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	1	1	1
490	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	1	3	1
	2,5	4	1	-	-
	0,6	-	5	-	-
495	2,5	1	1	-	-
	0,6	1	1	-	-
	2,5	1	1	-	-
	0,6	1	1	-	-
500	2,5	1	1	-	-
	0,6	2	1	-	-
	2,5	3	1	-	-
	0,6	4	1	-	-
	2,5	1	1	-	-
	0,6	1	1	-	-

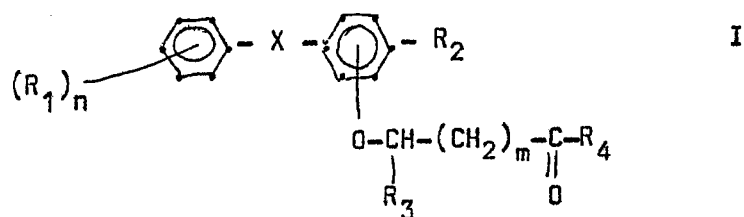
Ejemplo III: (Continuación)

Ejemplo nº	Kg/ha SA	Resultados biológicos			
		Previo al brote		Posterior al brote	
		Matricaria	Amaranthus	Matricaria	Amaranthus
505	2,5	-	1	-	-
	0,6	-	1	-	-
510	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	1	1	1
50	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	1	1	1
51	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	2	2	1
515	2,5	1	1	1	1
	0,6	4	2	1	1
53	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	1	1	1
820	2,5	1	1	3	1
	0,6	5	1	5	3
55	2,5	1	1	1	1
	0,6	1	1	2	1
64	2,5	-	1	1	1
	0,6	-	1	1	1
525	2,5	-	1	-	-
	0,6	-	2	-	-

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

1). Procedimiento para la obtención de composiciones

530 herbicidas de la fórmula general



535 en la que significan

R₁ = halógeno, alquilo-(C₁-C₄), NO₂ o CN

R₂ = NO₂, CN o CF₃,

n = 1 a 3,

m = 0 - 2

540 X = O o S,

R₃ = alquilo-(C₁-C₄),

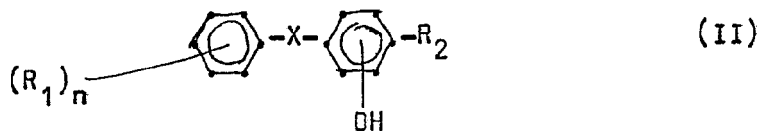
R₄ = OH, alcoxi-(C₁-C₈), que puede estar sustituido por ha
lógeno, alcoxi-(C₁-C₂) y/o hidroxilo, alquiltío-(C₁-C₆),
alqueniloxi-(C₃-C₆) alquiniloxi-(C₃-C₆), cicloalquiloxi-

545 -(C₅-C₈), cicloalqueniloxi-(C₅-C₈), amino, hidracino,
alquilamino-(C₁-C₄), di-(C₁-C₄)-alquilamino, fenilamino,
feniloxi, feniltío (pudiendo estar sustituido también
el resto fenilo por halógeno, CF₃, CH₃, OH y/o alcoxi
carbonilo-(C₁-C₂) o el grupo -Ocat, equivaliendo Cat.

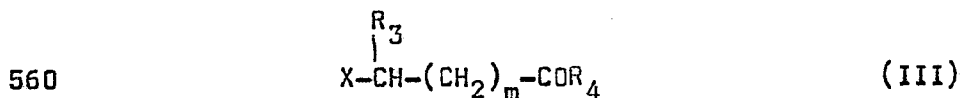
550 al catión de una base inorgánica u orgánica,

caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar fenoxi

fenoles de la fórmula



eventualmente en presencia de un medio fijador de ácido, o fenolatos adecuados, con derivados del ácido carboxílico de la fórmula



565 en la que X representa halógeno, y los compuestos de la fórmula (I) obtenidos de esta manera se convierten, si se desea, en otros derivados funcionales de la fórmula (I) mediante esterificación, saponificación, salificación, transesterificación o amidación.

2). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS".

Esta Memoria consta de 29 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 14 de Julio de 1.977