

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

5 DIC. 1978 ES
Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	4 6 5 3 6 2
FECHA DE PRESENTACION	2 3 DIC. 1977

10 A 1

Case 5-10618/-

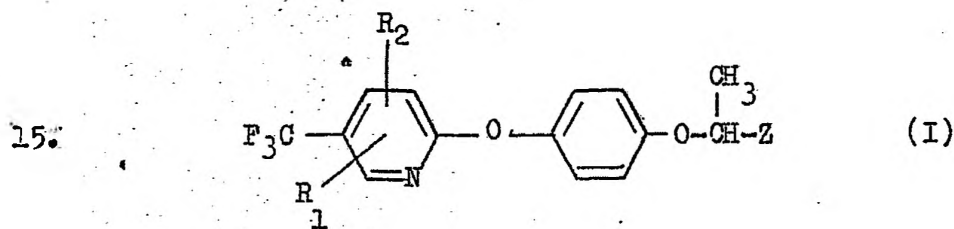
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO		32 FECHA	33 PAIS
37 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 0 7 D // A 0 1 N		32 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
34 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ACIDO PIRIDILOXI-FENOXI-PROPIONICO"			
37 SOLICITANTE (S) CIBA-GEIGY AG			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE BASILEA (Suiza)			
32 INVENTOR (ES) Dr. Hermann Rempfler Dr. Rolf Schurter Dr. Werner Föry			
37 TITULAR (ES) CIBA-GEIGY AG			
37 REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial			

DESCRIPCION

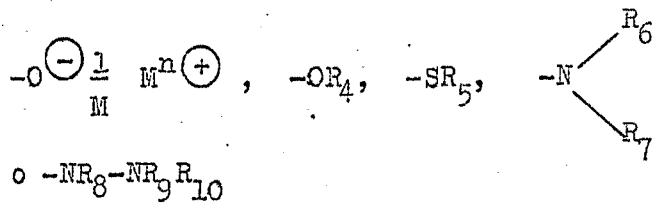
5. Este invento se refiere a nuevos derivados de ácido piridiloxi-fenoxi-propiónico de acción herbicida y fitorreguladora, al procedimiento para sintetizarlos, a agentes herbicidas que contienen como materias activas estos nuevos compuestos y asimismo al empleo de las nuevas materias activas, o de los agentes que las contengan, para combatir selectivamente las malas hierbas en las plantaciones de cultivo y para la regulación del crecimiento vegetal.

10. Las nuevas materias activas corresponden a la fórmula I



en la que

20. R_1 y R_2 significan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno, el grupo ciano o un radical alquílico de C_1-C_4 ,
 Z significa un radical $-COR_3$ o un radical 2-oxazolínico, eventualmente substituído una o más veces por alquilo inferior y
25. R_3 significa el grupo hidroxílico o uno de los radicales



donde

5. R_4 significa un grupo alquílico, que puede estar insustituído o sustituido por halógeno, por ciano, por alcoxilo, por alquiltio, por carboxilo, por alcoxycarbonilo, por cicloalquilo, por arilo o por un anillo heterocíclico de 5 ó 6 eslabones;
10. cicloalquilo; un radical alquénflico, que puede estar insustituído o sustituido por halógeno; alquinilo; o un anillo fenílico, que está insustituído o sustituido una o varias veces por halógeno, por alquilo, por alcoxilo, por alquiltio, por ciano o por nitro,
15. R_5 significa un radical alquílico, que puede estar insustituído o sustituido por cicloalquilo, por alcoxycarbonilo, por halógeno, por ciano, por arilo o por un anillo heterocíclico de 5 ó 6 eslabones;
20. cicloalquilo o alquénflico; o un anillo fenílico, que puede estar insustituído o sustituido una o varias veces por halógeno, por alquilo, por alcoxilo, por alquiltio, por ciano o por nitro,
25. R_6 y R_7 significan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical alquílico, que eventualmente puede estar subs-

5. tituído por hidroxilo, por ciano, por alcoxicarbonilo o por alcoxilo; alcoxilo, alquenilo, hidroxilo, alquinilo, fenilo o bencilo, en cuyo caso los anillos fenílicos pueden estar substituídos una o más veces por halógeno, por alquilo, por alcoxilo, por alquiltio, por ciano o por nitro; o bien
10. R_6 y R_7 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 ó 6 eslabones, que puede presentar aún otro heteroátomo más y en el que un heteroátomo de nitrógeno puede estar substituído por alquilo, por fenilo o por bencilo,
15. R_8 significa hidrógeno, alquilo, fenilo o bencilo,
20. R_9 y R_{10} significan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo, alcoxi-alquilo, alcanoílo, benzoílo o un anillo fenílico, el cual puede estar insubstituído o substituído una o más veces por halógeno, por alquilo o por alcoxilo; o bien
25. R_9 y R_{10} forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 ó 6 eslabones, que puede presentar todavía otro heteroátomo más y en el que un heteroátomo de nitrógeno puede estar substituído por alquilo, por fenilo o por bencilo; y
- $\frac{1}{n} M^{n+}$ es el equivalente iónico de un ión n-valente

de alquilo o de metal alcalinotérreo, de cobre o de hierro, o un radical de alquilamónio o hidroxialquilamónio cuaternario.

En esta fórmula los radicales alquílicos:

5. pueden contener hasta 18 átomos de carbono y ser ramificados o inramificados. Sin embargo, cuando aparecen como radicales de alquilo inferior, de alcoxilo, de alquiltio y de alquilamino, se prefieren la mayoría de las veces los radicales que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.
10. Los grupos cicloalquílicos pueden comprender de 3 a 12 átomos de carbono; y los grupos alquénílicos o alquinílicos, de 3 a 8 átomos de carbono. Por alquilo deben entenderse los anillos naftílicos o fenílicos, eventualmente substituídos, y se prefieren los anillos fenílicos. A los heterociclos de 5 ó 6 eslabonés que con el átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar los radicales R_6 y R_7 y asimismo los radicales R_9 y R_{10} pertenecen los anillos pirrólicos, pirrolidínicos, oxazólicos, oxazolidínicos, piperidínicos, morfolínicos o tiomorfolínicos, los
20. cuales pueden estar substituídos por alquilo, en particular por metilo, y asimismo los anillos piperacínicos, alquilpiperacínicos, fenilpiperacínicos o bencilpiperacínicos. Los radicales cuaternarios de amonio o
25. de hidroxiamonio pueden contener hasta 5 átomos de carbono por porción alquílica; se prefieren el radical de tetraetilamónio y el radical de dihidroxiethylamónio.

De los átomos de halógeno se prefiere cloro. Son compuestos sumamente interesantes los que tienen un grupo $-OR_4$ para R_3 , o sea los que tienen la configuración de éster $-COOR_4$.

5. Se ha dado ya a conocer que ciertos ácidos 4-(pirid-2-iloxi)-fenoxi-alcancarboxílicos, o respectivamente ciertos derivados de estos ácidos carboxílicos, pueden emplearse como herbicidas (véase la DT-OS 2.546.251 y las publicaciones de patente japonesas 1.139.627, 1.142.536 y 1.142.537). Sin embargo, su actividad herbicida, especialmente contra malas hierbas difíciles de combatir, no siempre es satisfactoria.

10. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que los nuevos derivados piridiloxílicos trifluorometilados de la fórmula I a que se refiere este invento poseen mejor acción herbicida y pueden usarse como agentes contra las malas hierbas.

15. Las materias activas conformes a este invento tienen también efectos reguladores del crecimiento favorables (inhibición del desarrollo). En particular, inhiben también el crecimiento de las plantas dicotiledóneas. Ejemplos del uso beneficioso de los compuestos de este invento son, por ejemplo, la reducción del desarrollo vegetativo en la soja y leguminosas semejantes, que conduce a un incremento de la cosecha de este cultivo; la inhibición del crecimiento indeseado de los pimpollos adventicios en el tabaco cuyo brote principal ha sido cortado, lo cual redundará en favor

de la formación de hojas más grandes y más bellas; o la inhibición del crecimiento del césped y las plantas dicotiledóneas, como árboles frutales, árboles de adorno, matorrales y setos, para ahorrar trabajo de corte.

5.

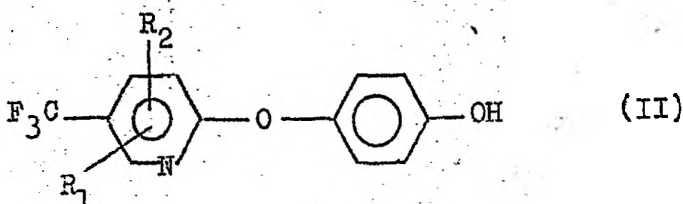
Los nuevos compuestos de este invento son poco tóxicos para los animales de sangre caliente y su aplicación no ofrece problemas. La cantidad de aplicación se halla entre 0,06 y 5 kg por hectárea.

10.

La síntesis de los nuevos compuestos de la fórmula I se realiza por métodos ya de sí conocidos.

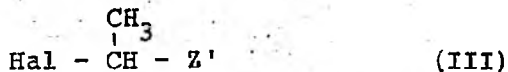
Según un primer procedimiento para la síntesis de los derivados de ácido piridiloxi-fenoxi-propiónico de la fórmula I, se hace reaccionar un éter piridiloxi-para-hidroxi-fenílico de la fórmula II

15.



20.

con un derivado de ácido α -halocarboxílico de la fórmula III



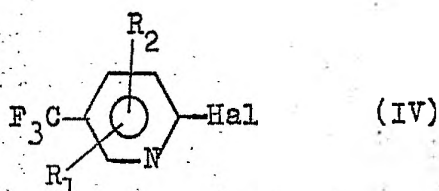
donde

25.

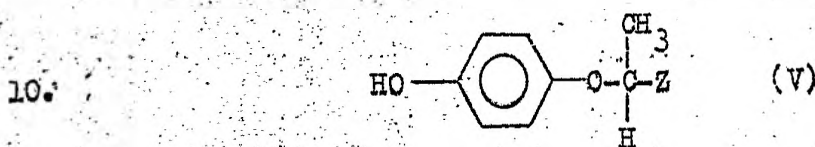
Z' significa los grupos $-\text{COOH}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OR}_4$, $-\text{CO}-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{matrix}$
o $-\text{CO}-\text{NR}_8-\text{NR}_9\text{R}_{10}$,

en presencia de una base.

Según un segundo procedimiento, se hace reaccionar una orto-halogen-piridina de la fórmula IV



con un derivado de ácido para-hidroxifenoxi-propiónico de la fórmula V



en presencia de una base.

15.

En el caso de que para estos procedimientos se emplee como materias de partida de las fórmulas III o respectivamente V un ácido carboxílico, posteriormente se puede convertir este grupo en otro derivado de la fórmula I concorde con la definición. Viceversa, si se emplea, por ejemplo, un éster de las fórmulas III o respectivamente V puede a continuación convertirse el grupo

20.

de éster, por saponificación, en el grupo carboxílico libre y luego en una sal, una amida, una hidracida, un éster tiólico u otro éster.

25.

En las fórmulas II a V de las materias de partida los radicales R_1 , R_2 y Z tienen los significados que se les han asignado para la fórmula I y Hal representa un átomo de halógeno, como cloro, bromo, etc.

- Las reacciones que se han indicado pueden realizarse en presencia o ausencia de disolventes o diluentes que sean inertes para los participantes de la reacción. Se prefieren los disolventes orgánicos polares, como la metiletilcetona, el acetonitrilo, la dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo, etc. Las temperaturas para la reacción se hallan entre 0 y 200° y el tiempo de reacción es, según la temperatura y el disolvente que se elijan, de 1/4 de hora a varios días.
5. Se actúa normalmente con presión normal o con ligera sobrepresión. Como bases (agentes de condensación) para la reacción entran en cuenta las corrientes, como por ejemplo NaOH, KOH, NaOCH₃, K₂CO₃, NaH, Na₂CO₃, butilato potásico terciario, etc., pero también bases orgánicas.
10. 15.

*Las materias de partida de las fórmulas II a V son en parte conocidas. Las materias de partida todavía no descritas de estas fórmulas pueden sintetizarse con facilidad por los procedimientos y las técnicas habituales.

20.

Los éteres trifluorometilpiridiloxi-para-hidroxi-fenílicos sustituidos de la fórmula II o respectivamente las trifluorometil-2-halogen-piridinas de la fórmula IV pueden sintetizarse fácilmente a partir de los compuestos hidroxicarbonil- o triclorometil-piridílicos respectivos en analogía con los métodos de

25.

C.G. SWAIN y col., J.Am.SOC. 82 6101 (1960)
y respectivamente

W.R. HASEK y col., J.Am.Soc. 82 543 (1960).

5. Los productos de partida de la fórmula V pueden sintetizarse haciendo reaccionar, por ejemplo, éster monobencílico de hidroquinona con un derivado de ácido α -halogencarboxílico, de preferencia un éster de la fórmula III, y disociando el enlace bencil-feniléter por hidrogenación catalítica, por ejemplo con un catalizador de paladio sobre carbón, con lo cual el radical bencilico se desdobla como tolueno.

10. Mediante reacción de hidroquinona con 2-halogen-5-trifluorometil-piridinas en cantidades equimolares y en presencia de base puede llegarse a los productos de partida de la fórmula II.

15. Los derivados de ácido carboxílico de la fórmula III son igualmente conocidos. Como sus representantes más sencillos cabe señalar, por ejemplo, el ácido α -cloro-propiónico y sus ésteres, tioésteres, amidas e hidracidas.

20. Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento de este invento. A continuación de ellos se reseñan otras nuevas materias activas de la fórmula I sintetizadas de manera correspondiente. Los datos de temperatura están siempre expresados en grados centígrados.

Ejemplo 1

25. Ester metílico del ácido α -[4-(5'-trifluorometil-6'-cloro-pirid-2'-il)-oxi-fenoxy]-propiónico

A una suspensión de 2,4 g de hidruro sódico

5. en 30 cc de sulfóxido de dimetilo se añade a gotas y con refrigeración una solución de 19,6 g de éster metílico de ácido 2-(4'-hidroxi-fenoxi)-propiónico en 20 cc de sulfóxido de dimetilo. Después de agitar durante una hora se instilan con refrigeración 23,8 g de 2,6-dicloro-3-trifluorometilpiridina. Al cabo de 2 horas se trata con 500 cc de agua y se extrae con éter. Se seca el éter con sulfato de magnesio y se evapora. El residuo es destilado en el tubo de bolas a 130° C (0,01 Torr). La recristalización a partir de éter-éter de petróleo da 12 g del producto, el cual se delicua a partir de 50° C sin punto de fusión neta.

Ejemplo 2

15. Ester isopropílico de ácido α -[4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il)-oxi-fenoxi]-propiónico

20. A una suspensión de 2,4 g (0,1 mol) de hidruro sódico en 30 cc de sulfóxido de dimetilo se añade a gotas y con refrigeración una solución de 22,4 g (0,1 mol) de éster isopropílico de ácido 2-(4'-hidroxi-fenoxi)-propiónico en 20 cc de sulfóxido de dimetilo. Después de una hora de agitación se añaden 16,5 g (0,1 mol) de 2-fluoro-5-trifluorometil-piridina. Dos horas más tarde se trata con 500 cc de agua y se extrae con éter. Se seca el éter, se evapora y se destila en alto vacío el residuo oleoso. Se obtienen 31,6

25.

g de producto con punto de ebullición de 100-105° C a 0,008 Torr e índice de refracción n_D^{30} de 1,4955.

Ejemplo 3

5. Ester metílico de ácido α -[4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il)-oxi-fenoxi]-propiónico

10. A una suspensión de 2,4 g (0,1 mol) de hidruro sódico en 30 cc de sulfóxido de dimetilo se añade a gotas y con refrigeración una solución de 19,6 g (0,1 mol) de éster metílico de ácido 2-(4'-hidroxi-fenoxi)-propiónico en 20 cc de sulfóxido de dimetilo. Después de una hora de agitación se añaden 18,1 g (0,1 mol) de 2-cloro-5-trifluorometil-piridina. Se agita la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente durante 2 horas y luego se la trata con 500 15. cc de agua y se la extrae con éter. Se seca el éter con sulfato de magnesio y se evapora. Destilando el residuo en alto vacío, se obtienen 28,2 g de producto con punto de ebullición de 110° C a 0,01 Torr e índice de refracción n_D^{25} de 1,5056.

20.

Ejemplo 4

Acido α -[4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il)-oxi-fenoxi]-propiónico

25. Se calientan a 60° C durante 2 horas 34 g de éster metílico de ácido α -[4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il)-oxi-fenoxi]-propiónico en 100 cc de lejía

5. 2N de sosa cáustica. Después del enfriamiento se acidifica con ácido clorhídrico concentrado y se extrae con cloroformo. Se seca el cloroformo con sulfato sódico y se evapora. Después de recristalizar a partir de una mezcla de tetracloruro de carbono y hexano, se obtienen 25,3 g de producto con punto de fusión de 90-94° C.

Ejemplo 5

10. Ester etílico de ácido α -[4-(5'-trifluorometil-pírid-2'-il)-oxi-fenoxi]-propiónico

15. Se calientan a 60° C durante 4 horas 65 g de ácido α -[4-(5'-trifluorometil-pírid-2'-il)-oxi-fenoxi]-propiónico en 60 cc de cloruro de tionilo. Se evapora la solución en vacío y el aceite que queda se disuelve en 500 cc de tolueno y se trata con 20 cc de etanol. A 40° C, se instilan 25 g de trietilamina. Dos horas después se enfría la mezcla reaccional, se separa por filtración el clorhidrato de trietilamina precipitado y se evapora el filtrado en vacío. El residuo oleoso es destilado en alto vacío. Se obtienen 48 g de producto con punto de ebullición de 103-107° C a 0,008 Torr y un índice de refracción n_D^{25} de 1,5013.

Ejemplo 6

25. Ester metílico de ácido α -[4-(5'-trifluorometil-pírid-2'-il)-oxi-fenoxi]-tiolpropiónico

**POOR
QUALITY**

5. A una solución de 34,5 g de cloruro de ácido α -[4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il)-oxi]-fenoxi-propiónico en 200 cc de tolueno se aportan 4,8 g de metilmercaptano. Al mismo tiempo se instilan 10,1 g de trietilamina disueltos en 50 cc de tolueno. Después de la aportación del metilmercaptano se agita la mezcla reaccional a 25° C durante 1 hora y a 35-40° C durante 2 horas. Se añaden 100 cc de agua, se separan las fases, se seca con sulfato de magnesio el tolueno y se evapora. Quedan como residuo 24,8 g de producto con índice de refracción n_D^{25} de 1,5024.

Ejemplo 7

15. Ester alílico de ácido α -[4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il)-oxi-fenoxi-tiolpropiónico

20. A una solución de 34,5 g de cloruro de ácido α -[4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il)-oxi-fenoxi]-propiónico se añaden 7,4 g de alilmercaptano y luego se instilan 10,1 g de trietilamina disueltos en 50 cc de tolueno. Tras una hora de agitación a 25° C, se calienta por 2 horas a 40° C. Después del enfriamiento se añaden 100 cc de agua, se separan las fases, se seca con sulfato de magnesio la fase toluénica y se evapora. Queda como residuo un producto oleoso con índice de refracción n_D^{30} de 1,5018.

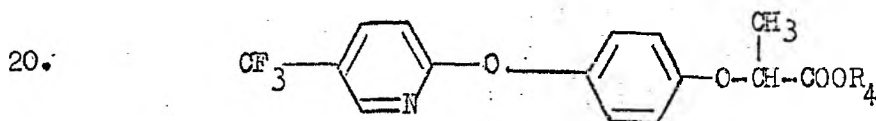
Ejemplo 8

Etilamida de ácido α -[4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il)-oxi-fenoxi]-propiónico

5. A una solución de 34,5 g de cloruro de ácido α -[4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il)-oxi-fenoxi]-propiónico en 200 cc de tolueno se añade a gotas y con refrigeración una mezcla de 10,1 g de trietilamina y 4,5 g de etilamina. A las 2 horas se separa por filtración el clorhidrato de trietilamina y se evapora el tolueno. El residuo es recristalizado de éter-éter de petróleo. Se obtienen 21,7 g de producto con punto de fusión de 68-73° C.

10. De manera correspondiente a la de los ejemplos anteriores se obtienen los derivados de la fórmula I siguientes:

15. a) Ester del ácido α -[4-(5'-trifluorometilpirid-2'-il)-oxi-fenoxi]-propiónico, de la fórmula



en la que

R₄ tiene los significados siguientes:

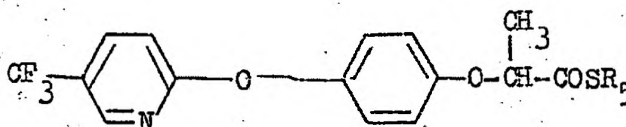
25. n-propilo, isobutilo, butilo secundario, 2-cloroetilo, 2-metoxietilo, 2-etiltioetilo, 1-(metoxicarbonil-1)-etilo, pen-

tilo-3, ciclopentilo, bencilo, 4-cloroben-
cilo, feniletilo, fenilo, p-tolilo, m-ani-
silo, ciclopentilmetilo, 2,2,2-tricloro-
etilo, tetrahidrofurfurilo, 2-buten-1-ilo,
alilo, propargilo, 2-cianoetilo, ciclopro-
pilo y metalilo.

5.

- b) Ester del ácido tiolpropiónico correspondiente,
de la fórmula

10.



en la que

R₅ tiene los significados siguientes:
etilo, butilo, metoxycarbonilmetilo, bencilo,
bencilo y etoxycarbonilmetilo.

15.

- c) Las amidas e hidracidas siguientes del ácido
α-{4-(5'-trifluorometilpirid-2'-il)-oxi-fenoxi}-
-propiónico:
amida (NH₂), metilamida, dimetilamida, isopropil-
amida, 3-pentilamida, 2-cloroetilamida, alilamida,
N-hidroxi-N-metilamida, N-etoxi-N-metilamida,
propargilamida, bencilamida, anilida, 4-etoxicar-
bonilanilida, 1,1-dimetilpropargilamida, 1-metil-
propargilamida, ciclopropilamida, ciclopropilme-
tilamida, 2-hidroxietilamida, 2-metoxietilamida,
etóxicarbonilmetilamida, 1-metil-1-cianoetilamida.
α-{4-(5'-trifluorometilpirid-2'-il)-oxifenoxi}-
-propionil - morfolina

20.

25.

- piperidina

- 2-metilpiperidina

y asimismo la hidracida, la N'-etilhidracida y la N',N'-dimetilhidracida del ácido α-{4-(5'-trifluorometilpirid-2'-il)-oxifenoxi}-propiónico.

5.

d) Otros compuestos de la fórmula I:

éster metílico del ácido α-{4-(5'-trifluorometil-3'-cloro-pirid-2-il)-oxifenoxi}-propiónico

10.

éster metílico del ácido α-{4-(5'-trifluorometil-3'-cloro-pirid-2-il)-oxifenoxi}-tiolpropiónico

éster metílico del ácido α-{4-(5'-trifluorometil-4'-cloro-pirid-2-il)-oxifenoxi}-propiónico

15.

éster etílico del ácido α-{4-(5'-trifluorometil-4'-metil-pirid-2'-il)-oxifenoxi}-propiónico

éster etílico del ácido α-{4-(5'-trifluorometil-6'-metil-pirid-2'-il)-oxifenoxi}-propiónico

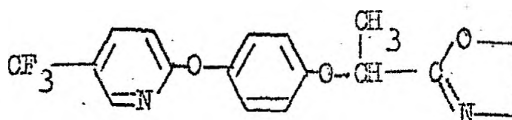
éster isobutílico del ácido α-{4-(5'-trifluorometil-6'-ciano-pirid-2'-il)-oxifenoxi}-propiónico

20.

etilamida del ácido α-{4-(5'-trifluorometil-6'-metil-pirid-2'-il)-oxifenoxi}-propiónico y

2-{4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il-oxi)-fenoxi}-etil-(1)-oxazolina de la fórmula

25.



Estos derivados de ácido piridiloxi-fenoxi-
-propiónico de la fórmula I son compuestos estables y
que resultan solubles en los disolventes orgánicos usua-
les, como los alcoholes, los éteres, las cetonas, la
5. dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo, etc.

La preparación de agentes conformes a este
invento se efectúa de manera ya de sí conocida por mix-
turación y molturación íntimas de materias activas de
la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas
10. y/o agentes de distribución apropiados, eventualmente
con adición de antiespumantes, humectantes, dispersantes
y/o disolventes que sean inertes para las materias ac-
tivas. Estas pueden hallarse y aplicarse en las formas
de elaboración siguientes:

15. Formas de elaboración

sólidas: Agentes de espolvoreo, agentes
de esparcimiento, granulados,
granulados de envoltura, granu-
lados de impregnación y granula-
dos homogéneos.

20.

Concentrados de materia activa
dispersables en agua:

Polvos para aspersiones (povos
humectables), pastas, emulsiones;
concentrados de emulsión.

25.

Formas de elaboración

líquidas: Soluciones.

Las concentraciones de materia activa en
los agentes conformes a este invento son de 1 a 80 %
en peso y eventualmente pueden, para el uso, hallarse

en concentraciones pequeñas, como por ejemplo de 0,01 a 1 %.

5. A los agentes conformes a este invento que se han descrito pueden mezclarse otras materias activas biocidas u otros agentes biocidas. Así, los nuevos agentes pueden contener, además de los compuestos de la fórmula general I que se han mencionado, por ejemplo insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos, nematocidas u otros herbicidas, para 10. ensanchar el espectro de acción.

Granulado

Para preparar un granulado al 5 % se usan las materias siguientes:

15. 5 partes de una de las materias activas de la fórmula I,
0,25 partes de epiclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
3,50 partes de polietilenglicol y
20. 91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

Se mezcla la substancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve en 6 partes de acetona; se añaden luego el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el 25. caolín y a continuación se evapora en vacío.

Polvos para aspersiones

Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 70 % y b) un polvo para aspersiones al 10 %, se usan

los ingredientes siguientes:

5. a) 70 partes de una de las materias activas de la fórmula I,
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalinsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído,
10 partes de caolín y
12 partes de creta de Champagne;
10. b) 10 partes de éster metílico del ácido α -{4-(5-trifluorometilpirid-2'-il)-oxifenoxi}-propiónico,
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
15. 5 partes de condensado de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído y
82 partes de caolín.

20. Se aplica la materia activa mencionada a las materias de vehículo respectivas (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele con los demás ingredientes. Se obtienen polvos para aspersiones de excelente capacidad de humectación y cernimiento. De tales polvos para aspersiones pueden obtenerse por dilución con agua suspensiones de 0,1 a 8 % de materia activa,
25. aptas para combatir las malas hierbas en los cultivos vegetales.

Pasta

Para preparar una pasta al 45 % se emplean las materias siguientes:

- 5. 45 partes de éster metílico del ácido α -{4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il)-oxi-fenoxi}-propiónico o de otra de las materias activas de la fórmula I que se han mencionado,
- 5 partes de silicato sódico de aluminio,
- 10. 14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
- 1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de óxido de etileno,
- 2 partes de aceite para husillos,
- 10 partes de polietilenglicol y
- 15. 23 partes de agua.

Se mezcla y se muele íntimamente la materia activa con las materias suplementarias en aparatos apropiados para ello y se obtiene una pasta de la que, por dilución con agua, pueden formarse suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrado de emulsión

Para preparar un concentrado de emulsión al 25 % se mezclan entre sí:

- 25. 25 partes de éster metílico del ácido α -{4-(5'-trifluorometil-pirid-2'-il)-oxi-fenoxi}-tiol-propiónico o de otra de las materias activas de la fórmula I que se han mencionado,

- 5 partes de una mezcla de nonilfenolpolioxi-
etileno y dodecilsulfonato cálcico,
35 partes de 3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona
y
5. 35 partes de dimetilformamida.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada, por ejemplo de 0,1 a 10 %. Tales emulsiones son aptas para combatir las malas hierbas en las plantaciones de cultivo.

10. Los nuevos ácidos 4-piridiloxi-fenoxi-propiónicos de la fórmula I y sus derivados, así como los agentes que los contienen, manifiestan excelente acción selectivoherbicida contra las malas hierbas en las más diversas plantaciones de cultivo y tienen asimismo acción reguladora del crecimiento vegetal.

15. Por más que las nuevas materias activas de la fórmula I sean eficaces tanto usadas en preemergencia como en postemergencia, la aplicación en pre-emergencia se distingue, al contrario de muchos herbicidas fenoxifenoxílicos conocidos, por excelente actividad; no obstante, la aplicación en postemergencia también tiene interés.

20. Las nuevas materias activas se formulan de preferencia como polvos para aspersiones, al 25 % por ejemplo, o como concentrados emulgibles, al 20 % por ejemplo, y diluidos con agua se aplican en post-emergencia a las plantaciones.

Acción herbicida en la aplicación de las materias
activas después de la brotación de las plantas
(postemergencia)

5. A partir de las semillas se crían en macetas en el invernadero diversas plantas de cultivo y malas hierbas hasta que alcanzan el estadio de 4 a 6 hojas. Se rocían entonces los vegetales con emulsiones acuosas de materia activa (obtenidas a partir de un concentrado al 20 %, emulgible) en diversas dosificaciones. Las plantas
10. tratadas se guardan luego en condiciones óptimas de luz, riego, temperatura (22-25° C) y humedad del aire (50-70 % de humedad relativa) y a los 15 días del tratamiento se procede a la evaluación de los ensayos por el índice de nueve notas (véase la prueba de preemergencia).

15. Los compuestos de los ejemplos mostraron buena acción en esta prueba.

Para demostrar la utilidad como herbicidas (preemergencia) y como inhibidores del desarrollo sirvieron los métodos de ensayo siguientes:

20. Acción herbicida en preemergencia

En el invernadero e inmediatamente después de sembrar en semilleros las plantas de experimentación se trata la superficie de la tierra con una suspensión acuosa de las materias activas, obtenida a partir de
25. un polvo al 25 % para aspersiones. Se utilizaron cuatro series distintas de concentración, correspondientes a 4, 2, 1 y 0,5 kg de sustancia activa por hectárea. Los

semilleros se guardan en el invernadero a 22-25° C y 50-70 % de humedad relativa del aire y al cabo de tres semanas se evalúa la prueba y se califican los resultados de acuerdo con la escala de notas siguiente (índice de 9 notas):

5.

1 = plantas no germinadas o totalmente extintas

2 a 8 = grados intermedios de afectación

9 = plantas indemnes (como los controles no tratados).

10.

Como plantas de experimentación se utilizaron:

Hordeum (cebada) Setaria italica

Triticum (trigo) Echinochloa crus galli

Zea (maíz) Beta vulgaris

15.

Sorghum hybr. (mijo) Sida spinosa

Oryza (arroz) Sesbania exaltata

Glycine (soja) Amaranthus retroflexus

Gossypium (algodón) Sinapis alba

Avena fatua Ipomoea purpurea

20.

Lolium perenne Galium aparine

Alopecurus myosuroides Pastinaca sativa

Bromus tectorum Rumex sp.

Cyperus esculentus Chrysanthemum leucum

Rottboellia exaltata Abutilon sp.

25.

Digitaria sanguinalis Solanum nigrum.

Las materias activas ensayadas resultaron extraordinariamente eficaces contra muchas malas hierbas en este ensayo de preemergencia.

Inhibición del desarrollo en las gramíneas

5. Se sembraron en macetas de plástico con mezcla de tierra, turba y arena (6:3:1) semillas de las gramíneas Lolium perenne, Poa pratensis, Festuca ovina y Dactylis glomerata y se irrigaron normalmente. Las gramíneas brotadas se recortaron cada semana hasta 4 cm de altura y 40 días después de la siembra y 1 día después del último corte se regaron con caldos de aspersión acuosos de una materia activa de la fórmula I.

10. La cantidad de materia activa se calculó para 5 kg de substancia activa por hectárea. A los 10 y a los 21 días de la aplicación se procedió a juzgar el crecimiento de las gramíneas.

Inhibición del crecimiento en los cereales

15. En vasos de plástico se sembraron en tierra esterilizada trigo de verano (Triticum aestivum), cebada de verano (Hordeum vulgare) y centeno (Secale) y se criaron estas plantas en el invernadero. Cinco días después de la siembra se trataron los plantones de cereal con un caldo para aspersiones hecho de la materia activa.

20. La aplicación a las hojas correspondió a 6 kg de materia activa por hectárea. La evaluación se efectuó al cabo de 21 días.

25. Las materias activas de este invento que se ensayaron produjeron una inhibición perceptible del crecimiento tanto en las gramíneas como en los cereales.

Inhibición del crecimiento de los pimpollos indeseados
en el tabaco

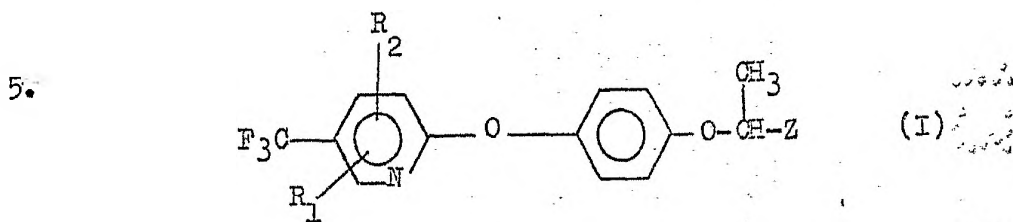
Se crió en el invernadero tabaco de la especie "Xanti" y se le desmochó (se cortó el brote principal) antes de la floración. Un día después del desmoche se rociaron cada vez 3 plantas, desde arriba, con 10 cc cada una de preparaciones acuosas de un compuesto de la fórmula I. Las concentraciones elegidas de materia activa corresponden en una población vegetal normal a las cantidades de aplicación de 12 kg de materia activa por hectárea, 6 kg de materia activa por hectárea y 3 kg de materia activa por hectárea, respectivamente. A los 14 días de la aplicación se evaluó la acción inhibitoria sobre el crecimiento de los pimpollos indeseados. Para ello se averiguó la longitud media de los pimpollos las 6 axilas foliares más altas de cada una de las tres plantas.

Las plantas tratadas con los compuestos no mostraron crecimiento, o sólo un crecimiento muy pequeño, de los pimpollos adventicios, los cuales alcanzaron en los controles no tratados una longitud media de más de 20 cm.

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácido piridiloxi-fenoxi-propiónico de la fórmula I

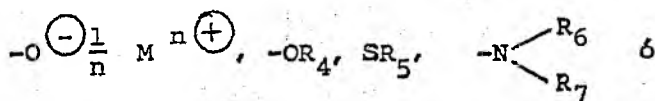


en la que

10. R_1 y R_2 significan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno, el grupo ciano o un radical alquílico de C_1-C_4 , y Z_1 significa un radical COR_3 o un radical 2-oxazolínico, eventualmente substituído una o más veces por alquilo inferior,

15.

R_3 significa el grupo hidroxílico o uno de los radicales



20. $-NR_8-NR_9R_{10}$

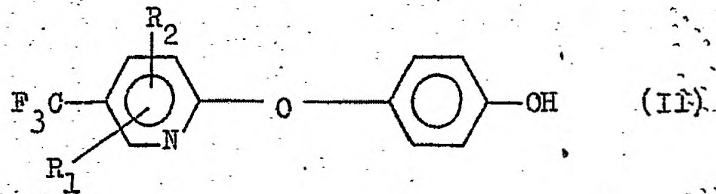
R_4 significa un grupo alquílico, que puede estar insubstituído o substituído por halógeno, por ciano, por alcoxilo, por alquiltio, por carboxilo, por alcoxycarbonilo, por cicloalquilo, por arilo o por un anillo heterocíclico de 5 ó 6 eslabones;

25.

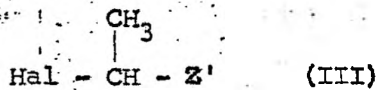
5. cicloalquilo; un radical alquénico, que puede estar insustituído o sustituido por halógeno; alquinilo; un anillo fenílico, que está insustituído o sustituido una o varias veces por halógeno, por alquilo, por alcoxilo, por alquiltio, por ciano o por nitro,
- R_5 significa un radical alquílico, que puede estar insustituído o sustituido por
10. cicloalquilo, por alcoxicarbonilo, por halógeno, por ciano, por arilo o por un anillo heterocíclico de 5 ó 6 eslabones; cicloalquilo o alquénilo; o un anillo fenílico insustituído o sustituido una
15. o varias veces por halógeno, por alquilo, por alcoxilo, por alquiltio, por ciano o por nitro,
- R_6 y R_7 significan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical alquílico, que eventualmente puede estar
20. sustituido por hidroxilo, por ciano, por por alcoxicarbonilo o por alcoxilo; alcoxilo, alquénilo, alquinilo, hidroxilo, fenilo o bencilo, en cuyo caso los anillos fenílicos
25. pueden estar sustituidos una o más veces por halógeno, por alquilo, por alcoxilo, por alquiltio, por ciano o por nitro,
- o bien

- R_6 y R_7 junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos significan también un heterociclo de 5 ó 6 eslabones, que puede presentar todavía otro heteroátomo más, y
5. en el que un heteroátomo de nitrógeno puede estar substituído por alquilo, por fenilo o por bencilo,
- R_8 significa hidrógeno, alquilo, fenilo o bencilo,
10. R_9 y R_{10} significan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo, alcoxi-
alquilo, alcanoílo, benzoílo o un anillo fenílico, el cual puede estar insubstituído o substituído una o más veces por halógeno, por alquilo o por alcoxilo,
15. o bien
- R_9 y R_{10} junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos significan también un heterociclo de 5 ó 6 eslabones, que puede presentar todavía otro heteroátomo más y en el que tal átomo más de nitrógeno puede estar substituído por alquilo, por fenilo o por bencilo, y
20. significa el equivalente de un metal alcalino o alcalinotérreo n-valente, de un ión de cobre o de hierro o un radical de alquilamonio o hidroxialquilamonio cuaternario,
25. $\begin{matrix} 1 \\ - M^n \\ n \end{matrix}$

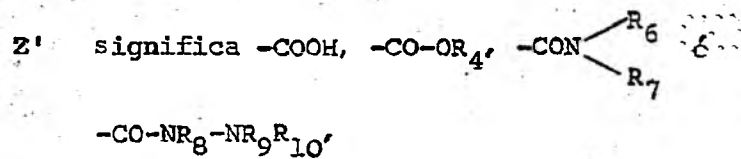
5. que constituyen la materia activa en la composición de agentes herbicidas o fitorreguladores, especialmente indicados para combatir selectivamente malas hierbas en plantaciones de cultivo y particularmente contra los pimpollos adventicios del tabaco, caracterizado por hacerse reaccionar un éter para-hidroxifenil-pirid-2-ílico de la fórmula II



con un derivado de ácido α -halocarboxílico de la fórmula



en presencia de una base; en las fórmulas



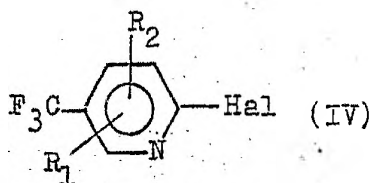
R₁, R₂, R₄ y R₆ hasta R₁₀

20. tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I y

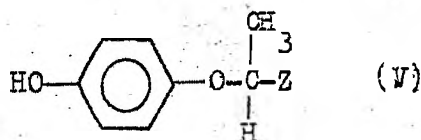
Hal significa un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante de su realización,

se hace reaccionar una orto-halogen-piridina de la fórmula



5. con un derivado de ácido para-hidroxi-fenoxi-propiónico de la fórmula V



10. en presencia de una base; en las fórmulas IV y V
 R₁, R₂ y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I y
 Hal significa un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo.

15. 3. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácido piridiloxi-fenoxi-propiónico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 31 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 23 de Diciembre de 1977

p.a.

JAME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO