

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

10	ES	11	NUMERO	4 6 7 6 2 7	10	A1
23	FECHA DE PRESENTACION		7 MAR. 1978			

(Case 5-11023/1+ 2/+)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
2867/77	8-3-77	Suiza
8182/77	4-7-77	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; C07D; A01N	

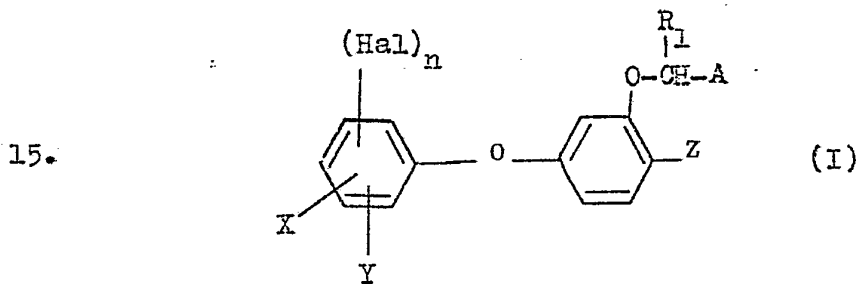
54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE ACIDO 3-FENOXI-ALFA-FENOXI-ALCANCARBOXILICO"

71 SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)
72 INVENTOR (ES)
Dr. Otto Rohr - Dr. Georg Pissiotas - Dr. Beat Böhner Dr. Kurt Burdeska
73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG
74 REPRESENTANTE
D. Jaime Isern Cuyas, Agente Propiedad Industrial

DESCRIPCIÓN

Objeto de esta solicitud es un grupo de nuevos derivados de ácido 3-fenoxi- α -fenoxi-alcancarboxílico sustituido, de acción herbicida, con un substituyente en situación para respecto al radical 3-fenoxílico en el radical α -fenoxílico, así como procedimientos para la síntesis de ellos, agentes herbicidas que contienen como materias activas estos nuevos compuestos y el empleo de estas materias activas, o de los agentes que las contengan, para combatir selectivamente a las malas hierbas en las plantaciones de cultivo.

Las nuevas materias activas corresponden a la fórmula I



en la que

- 20.
- A significa el grupo ciano o el grupo -COB,
 - B significa un radical $-\text{ON}=\text{C}(\text{R}_2)_2$, $-\text{OR}_3$, SR_4 o $-\text{NR}_5\text{R}_6$,
 - "Hal" significa un átomo de halógeno,
 - n significa un número entero por valor de
- 25.
- 0 a 3,

5. X significa hidrógeno o el grupo trifluorometílico,
Y significa hidrógeno o el grupo ciano,
Z significa un átomo de halógeno o el grupo ciano,
R₁ significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₈,
R₂ significa alquilo de C₁-C₄ o uno de estos símbolos significa hidrógeno y
10. R₃ y R₄ significan hidrógeno o el catión de una base $\frac{1}{n} M^{n+}$, donde
M es un catión alcalino o alcalinotérreo o un catión de Fe, Cu, Zn, Mn o Ni o un radical de amonio



20. Y
n atiende como número entero 1, 2 ó 3 la valencia del catión, mientras que R_a, R_b, R_c y R_d significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, bencilo o un radical alquílico de C₁-C₄, eventualmente sustituido por -OH, -NH₂ o alcoxilo de C₁-C₄;
25. R₃ y R₄ significan además un radical alquílico de C₁-C₁₈, que está insustituido o, eventualmente, sustituido por halógeno, nitro, ciano, CF₃, alcoxilo de C₁-C₈, alcoxial-

- coxilo de C_2-C_8 , alqueniloxilo de C_3-C_6 ,
alquiltio de C_1-C_8 , alcanoiló de C_2-C_8 ,
aciloxilo de C_2-C_8 , alcoxicarbonilo de
 C_2-C_8 , carbamoilo, bis-(alquilo de C_1-C_4)-
5. -amino, tris-(alquilo de C_1-C_4)-amónio,
cicloalquilo de C_3-C_8 , cicloalquenilo de
 C_3-C_8 y eventualmente también por un radical,
insubstituído o substituído a su vez una o
más veces por halógeno, por alquilo de C_1-C_4
10. o por alcóxilo de C_1-C_4 , fenílico, fenoxi-
lico o heterocíclico con 1 a 3 heteroátomos,
pentagonal o hexagonal;
- un radical alquénílico de C_3-C_{18} insubsti-
tuído o substituído de una a cuatro veces
15. por halógeno o una vez por fenilo o por
metoxicarbonilo;
- un radical alquínílico de C_3-C_8 ;
- un radical cicloalquínico de C_3-C_{12} , even-
tualmente substituído por halógeno o por
20. alquilo de C_1-C_4 ;
- un radical cicloalquénílico de C_3-C_8 ;
- un radical fenílico que está insubstituído
o substituído una o más veces por halógeno,
alquilo de C_1-C_4 , alcóxilo de C_1-C_4 , alquil-
25. tio de C_1-C_4 , NO_2 , CF_3 , $COOH$, CN , OH , SO_3H ,
 NH_2 o $-NH$ (alquilo de C_1-C_4) o $-N$ (alquilo
de C_1-C_4)₂;

un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal con 1 a 3 heteroátomos;

y

5. R_5 y R_6 significan hidrógeno o radicales (ciclo) alifáticos, aromáticos o heterocíclicos, eventualmente substituídos, radicales alcossilcoxílicos de C_2-C_8 o alcóxilo de C_1-C_4 .

10. En esta fórmula, los radicales alquílicos son tanto ramificados como inramificados y contienen el número que se indica de átomos de carbono. Los radicales R_5 y R_6 son de preferencia hidrógeno o radicales alquílicos de C_1-C_4 . Algunos de ellos pueden ser también, sin embargo, cicloalifáticos (de preferencia, ciclopropilo o ciclohexilo), aromáticos (de preferencia, un radical fenílico, eventualmente substituído) o aralifáticos (de preferencia, bencilo, eventualmente substituído) o dos radicales alquílicos pueden también, junto con el átomo de nitrógeno al que están
15. unidos, formar un heterociclo, el cual contiene preferentemente 5 ó 6 eslabones y eventualmente hasta dos otros heteroátomos más.
- 20.

25. Por las memorias de patente alemanas n° 2.136.828, 2.223.894, 2.433.067 y 2.531.643 se han dado a conocer derivados semejantes de ácido fenoxifenoxi-alcancarboxílico, los cuales sin embargo llevan en posición para el radical de ácido alcancarboxílico.

Estos compuestos conocidos tienen una acción especial para las gramíneas y son aptos para la lucha selectiva contra las malas hierbas en las plantaciones de cultivo monocotiledóneas y dicotiledóneas. Sin embargo, contra las malas hierbas dicotiledóneas no actúan en absoluto o sólo con cantidades de aplicación muy grandes.

5.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que los nuevos derivados de ácido fenoxi- α -alcancarboxílico de la fórmula I que tienen en posición meta el radical de ácido alcancarboxílico se prestan excelentemente para combatir las malas hierbas dicotiledóneas en cultivos predominantemente monocotiledóneos como los cereales (trigo, cebada, sorgo) y el maíz, así como para combatir las especies de Sagittaria y Cyperus en el arroz, y asimismo, aisladamente, para combatir selectivamente las malas hierbas en los cultivos dicotiledóneos, como la remolacha azucarera, la soja y el algodón.

10.

15.

20.

Se ha comprobado una compatibilidad sumamente buena para el arroz, tanto para el "arroz de secano" como para el "arroz acuático" transplantado.

25.

La máxima eficacia la han demostrado los compuestos de la fórmula I contra las malas hierbas dicotiledóneas siguientes: Sagittaria pygmaea, Sinapis alba, Sida spinosa, Sesbania exaltata, Ipomoea purpurea, Galium aparine, Chrysanthemum leucum, Abutilon, Solanum

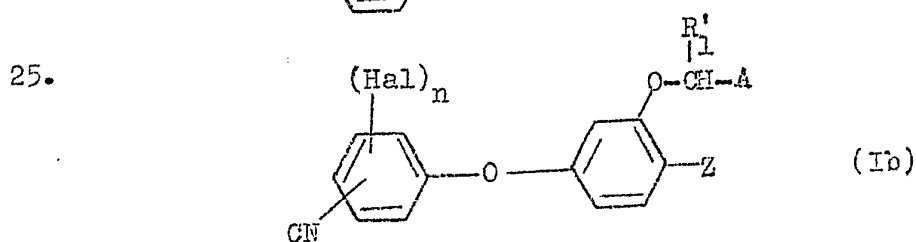
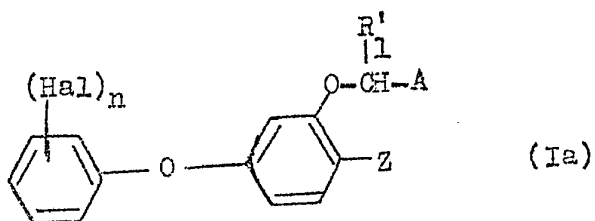
nigrum, Ammania indica, Rotala indica, Cyperus dif-
formis, Elatine triandra, Lindernia procumbens, etc.

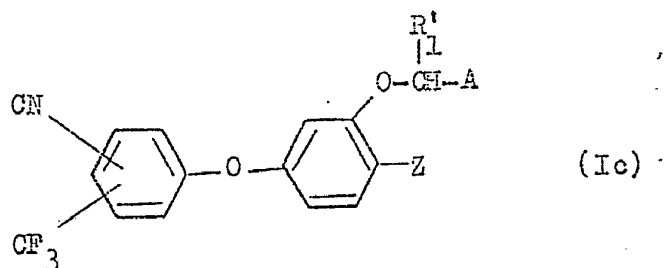
5. Los nuevos compuestos, no obstante actuar, asimismo bien por el método de preemergencia, se han revelado como sumamente eficaces y convenientes por el método de postemergencia.

10. Algunas de las nuevas materias activas sirven también para la desecación y la defoliación de los cultivos de algodón o de patata poco antes de la recolección.

15. Las cantidades de aplicación de herbicida de este invento por hectárea oscilan, según la actividad de la materia activa aplicada, la naturaleza del suelo, las condiciones climáticas y atmosféricas, el tipo y el momento del empleo y la clase del cultivo y de las malas hierbas que se tengan que combatir, entre 0,1 y 10,0 kg y de preferencia se hallan entre 0,5 y 4,0 kg.

20. Se han revelado como sumamente apropiados en el sentido de este invento los compuestos de las fórmulas



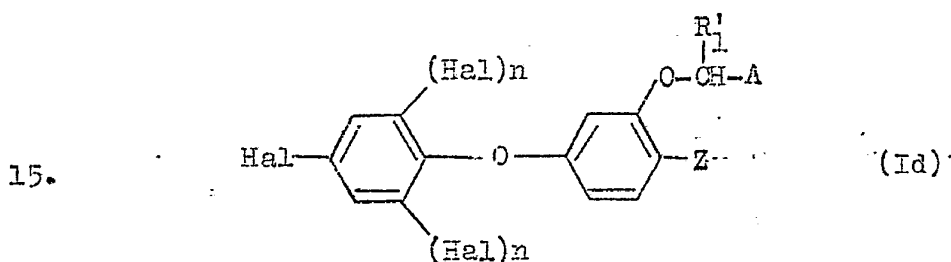


5. en las cuales

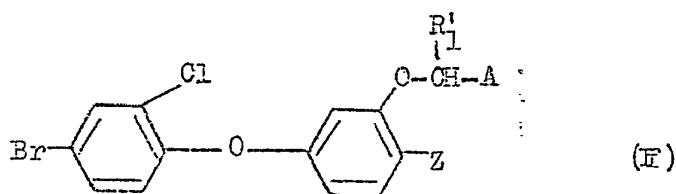
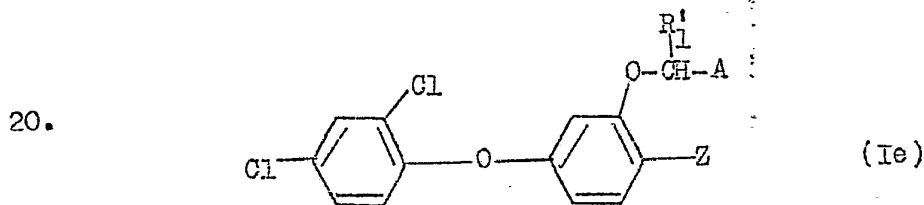
A, "Hal" y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I y R_1' significa hidrógeno o metilo.

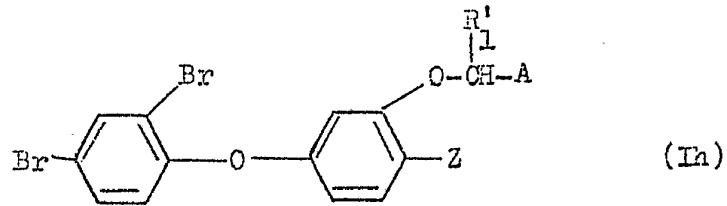
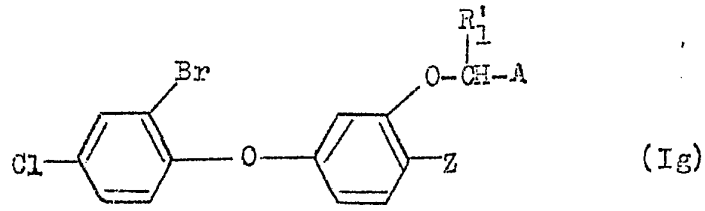
10. En la fórmula Ia, n significa 1, 2 ó 3; y en la fórmula Ib, n significa 0, 1 ó 2.

Del grupo de los compuestos de la fórmula Ia tienen especial interés los compuestos de la fórmula



y en particular los de las fórmulas





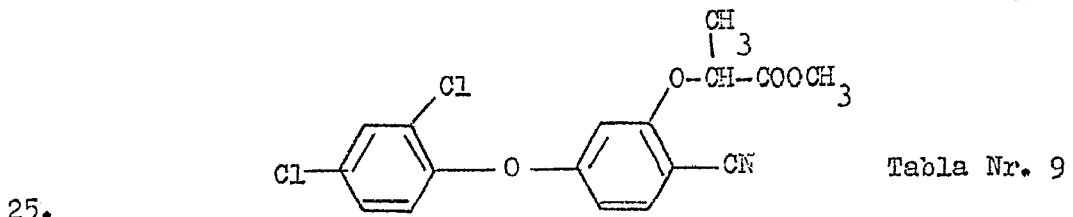
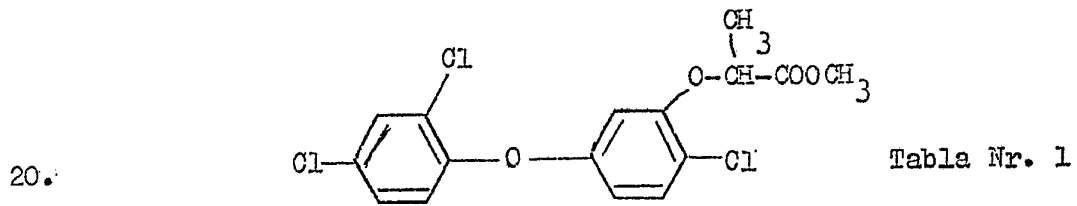
10. en las cuales

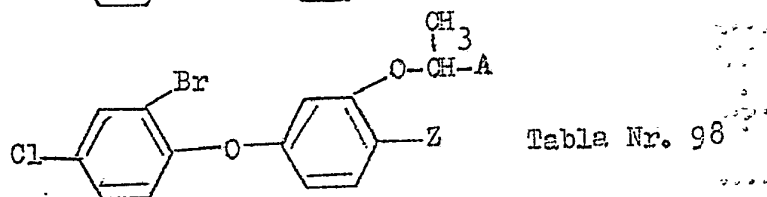
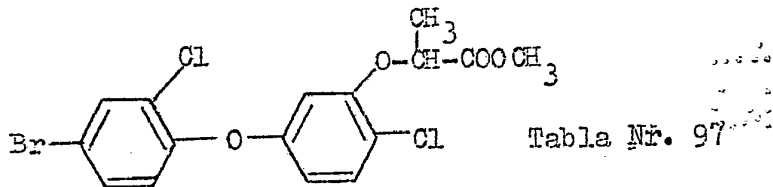
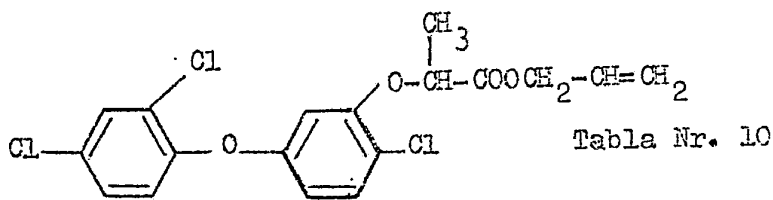
A, "Hal" y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I,

n es igual a 0 ó 1 y

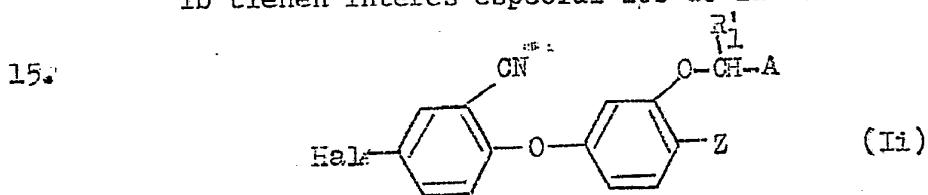
R₁' significa hidrógeno o metilo.

15. Representantes típicos de los compuestos de las fórmulas Id, Ie, If, Ig y Ih son:





Del grupo de los compuestos de la fórmula Ib tienen interés especial los de la fórmula



25.

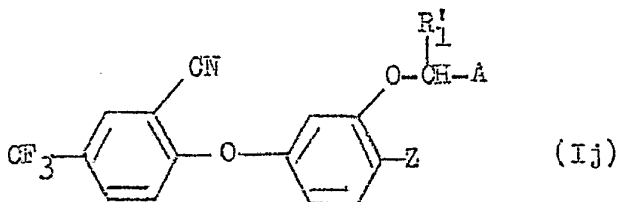
en la que

"Hal", A y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I y

R₁ significa hidrógeno o metilo.

Del grupo de los compuestos de la fórmula

Ic tienen interés especial los de la fórmula



en la que

A y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I y

R₁ significa hidrógeno o metilo.

5. Representantes típicos de los compuestos de la fórmula Ij son:

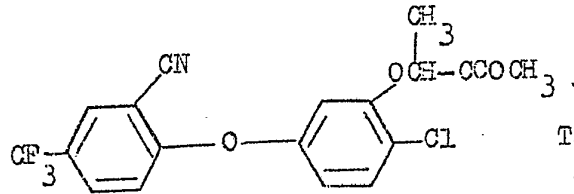


Tabla Nr. 65

10.

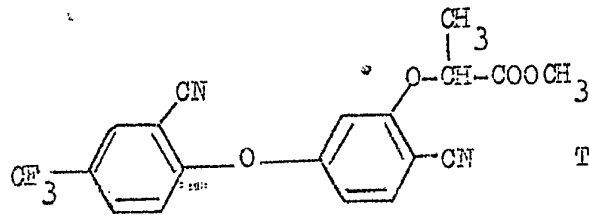


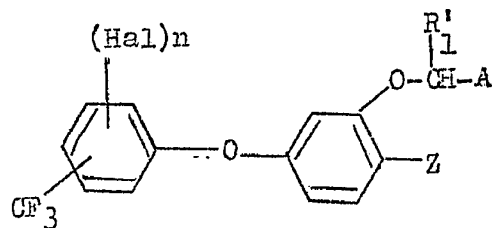
Tabla Nr. 142

15.

Selectividad digna de nota e imprevisible según las doctrinas del estado de la técnica, particularmente en el uso en preemergencia en cultivos dicotiledóneos, como por ejemplo los de algodón y de soja, manifiestan los compuestos conformes a la fórmula I

20.

que corresponden a la fórmula Ik siguiente:



(Ik)

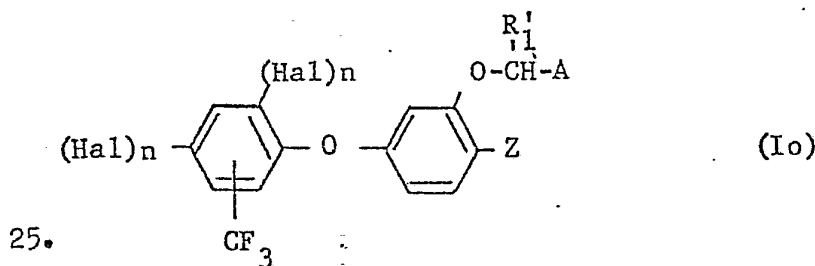
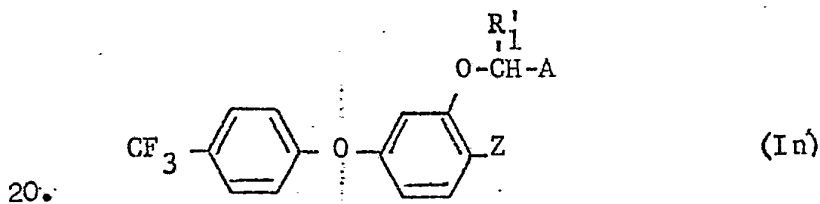
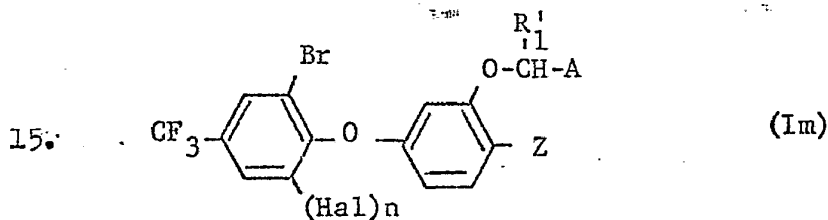
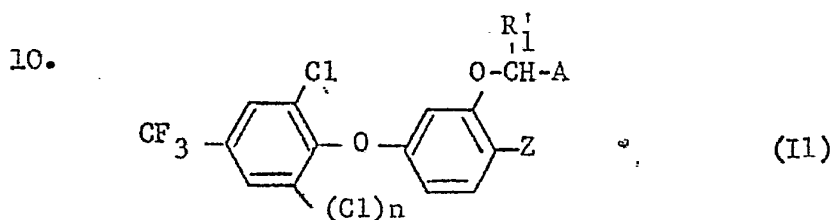
en la que

"Hal", A y Z tienen el mismo significado que se les ha asignado para la fórmula I,

n es igual a 0, 1 ó 2 y

5. R'_1 significa hidrógeno o metilo.

De los compuestos de la fórmula Ik se hallan a su vez en primer término los compuestos de las fórmulas:

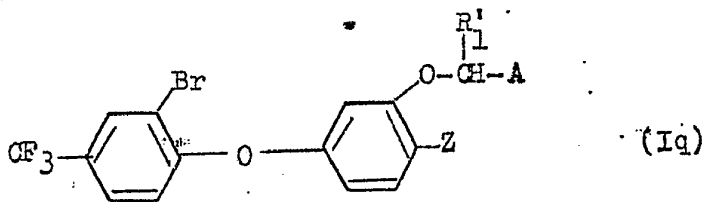
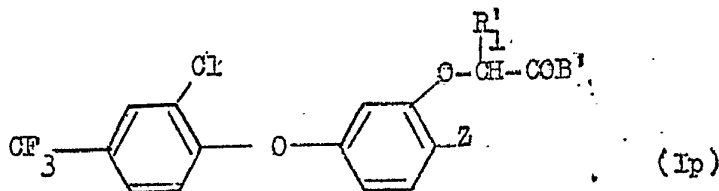


en las cuales

"Hal", A y Z tienen el mismo significado que se les ha asignado para la fórmula I, n es igual a 0 ó 1 y

5. R_1' significa hidrógeno o metilo,

y en particular los compuestos de las fórmulas Ip y Iq



15. en las que

A y Z tienen el mismo significado que se les ha asignado para la fórmula I,

R_1' significa hidrógeno o metilo y

B' significa un grupo $-O-N=C(R_2')_2$, $-OR_3'$, $-SR_4'$,

20.

$-N$ { alquilo de C_1-C_4 }
 { O-alquilo de C_1-C_4 } o $-NH$ (alquilenos de

C_1-C_4 -O-alquilo de C_1-C_4) o un radical

heterocíclico, preferentemente con 5 ó 6

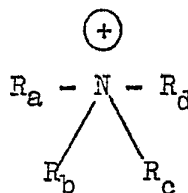
eslabones cíclicos y eventualmente 2 otros

heteroátomos cíclicos más, ligado por medio

25.

de un átomo de nitrógeno; donde

- R_2' es alquilo de C_1-C_4 o uno de estos símbolos es hidrógeno,
5. R_3' y R_4' significan un radical alquílico de C_1-C_{18} , y en particular de C_1-C_4 , que está insubstituido o eventualmente substituido por halógeno, ciano, alquiltio de C_1-C_8 , alcanoílo de C_2-C_8 , alcoxicarbonilo de C_2-C_8 , bis-(alquilo de C_1-C_4)-amino, tris-(alquilo de C_1-C_4)-amonio, cicloalquilo de C_3-C_8 , cicloalqueno de C_3-C_8 y eventualmente también por un radical fenílico o heterocíclico pentagonal o hexagonal con 1 ó 2 heteroátomos, insubstituido o a su vez substituido una o más veces por halógeno,
10. por alquilo de C_1-C_4 o por alcoxilo de C_1-C_4 ,
15. un radical cicloalquílico de C_3-C_{12} o un radical fenílico que está insubstituido o eventualmente substituido una o más veces por halógeno, por alquilo de C_1-C_4 , por alcoxilo de C_1-C_4 , por alquiltio de C_1-C_4 , por nitro, por ciano o por CF_3 ,
20. R_4' significa hidrógeno o el catión de una base $\frac{1}{n} M^{n+}$, donde
25. M es un catión alcalino o alcalinotérreo, un catión de Fe, Cu, Zn, Mn o Ni o un radical de amonio



5. n atiende como número entero 1, 2 ó 3 la valencia del catión y

R_a, R_b, R_c y $R_d,$

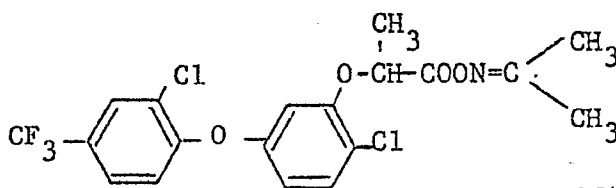
independientemente uno de otro, significan hidrógeno, bencilo o un radical alquílico de C_1-C_4 , eventualmente substituído por -OH, $-NH_2$ o alcoxilo de C_1-C_4 .

10.

Tienen interés especial los compuestos de la fórmula Ip en los que R'_1 significa metilo y R'_3 significa alquilo de C_1-C_4 , en particular metilo.

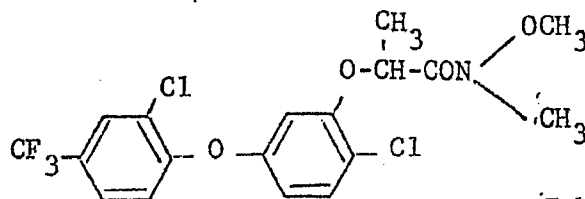
15.

Representantes típicos de los compuestos de las fórmulas Ip y Iq son:



20.

Tabla Nr. 94



25.

Tabla Nr. 95

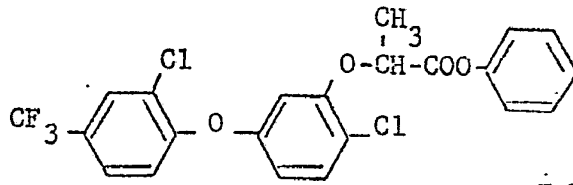


Tabla - Nr. 120

5.

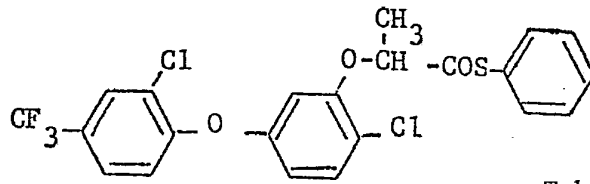


Tabla 123

10.

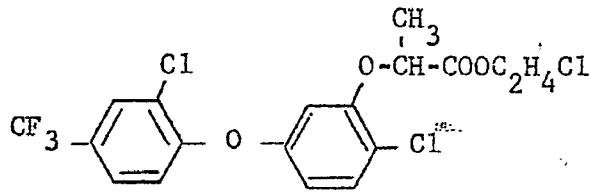


Tabla Nr. 124

15.

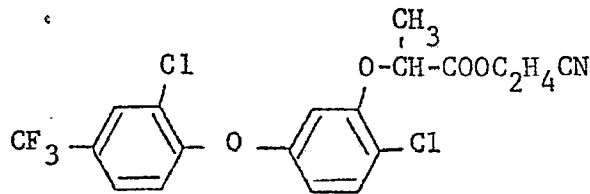


Tabla Nr. 130

20.

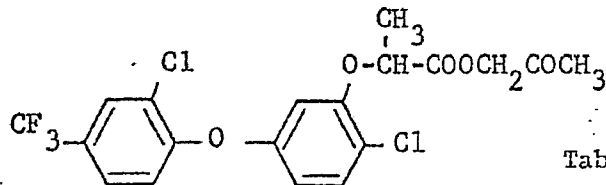


Tabla Nr. 131

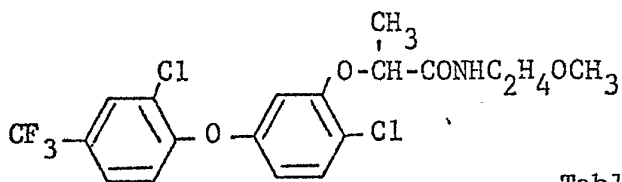


Tabla Nr. 135

5.

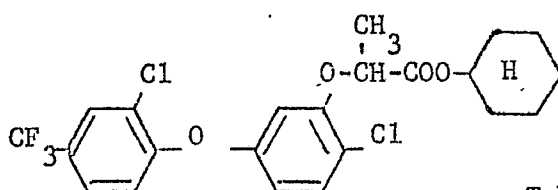


Tabla Nr. 96

10.

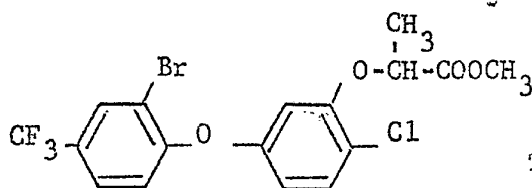
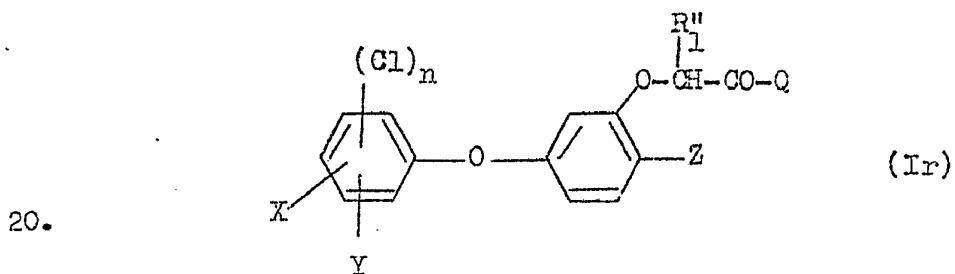


Tabla Nr. 145

15. Representantes preferidos en el sentido de este invento de los compuestos del grupo de la fórmula I corresponden por tanto a la fórmula Ir



20.

en la cual

- X significa hidrógeno o el grupo trifluorometílico CF_3 ,
- Y significa hidrógeno o el grupo ciano,

- n significa un número entero por valor de 0 a 3,
- R_1'' significa hidrógeno o alquilo inferior,
- Z significa un átomo de halógeno o el grupo ciano y
5. Q significa un grupo -OH, -O-cación, -O-alquilo, -S-alquilo, -O-alquenoilo, -O-alquinoxilo o -O-cicloalquilo, un radical, eventualmente substituído, de benciloxilo, fenoxilo o alquiltio o bien NH_2 , -NH-alquilo, -N-(dialquilo) o $-N \begin{matrix} \text{alquilo} \\ \text{O-alquilo} \end{matrix}$.
- 10.

- Por radicales R_1'' de alquilo inferior se entienden aquí radicales lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de C. El radical R_1'' preferido es metilo.
15. En la definición de grupos Q portadores de alquilo son posibles números más altos de C y cadenas alquílicas más largas (hasta 10 átomos de C), de preferencia también aquí 1 a 6 ó 1 a 4 átomos de C. Los radicales de alquinoxilo y alquinoxilo correspondientes
20. contienen a lo sumo 4 átomos de C, mientras los radicales de cicloalquilo contienen de 3 a 12 átomos de C, preferentemente 5 ó 6.

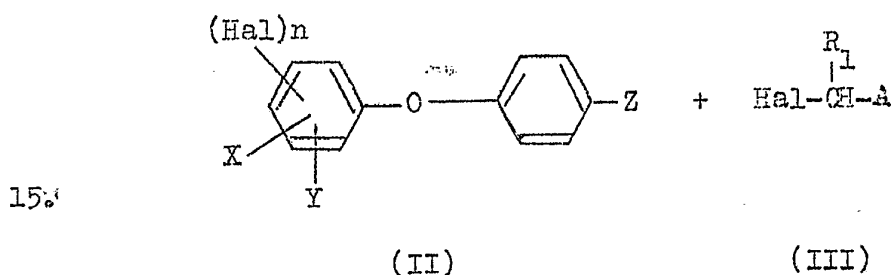
- Como átomos de halógeno para Z entran en cuenta en primer término cloro, bromo y yodo.
- 25.

Como substituyentes de los radicales Q de fenoxilo, feniltio y bencilo entran en cuenta uno o más del grupo constituído por halógeno, alquilo y nitro.

5. Como cationes del grupo -O-cación (para Q) deben entenderse los cationes monovalentes y polivalentes de bases inorgánicas u orgánicas, incluidas las bases de amonio cuaternarias; en particular, los cationes de hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos.

La producción de los nuevos compuestos de la fórmula I se efectúa por los métodos ya de sí conocidos para tales síntesis.

10. La última etapa de la síntesis consiste en cada caso en el paso de reacción siguiente y caracteriza el procedimiento del invento:



20. Se parte pues según el invento de un éter 3-hidroxi-difenílico de la fórmula II, el cual se hace reaccionar con un derivado de ácido α -halogenalcánico o un nitrilo de la fórmula III, en presencia de una base.

25. En el caso de que para este procedimiento se emplee como materia de partida de la fórmula III un ácido carboxílico (A = COOH), posteriormente puede convertirse este grupo en otro derivado de la fórmula I conforme con la definición, ya sea directamente, ya sea a través del cloruro de ácido respectivo.

Al emplear un éster de la fórmula III, puede convertirse por saponificación el grupo de éster en el grupo carboxílico libre, en una sal de éste y luego en una amida.

5. En las fórmulas II y III de las materias de partida, n y los radicales A, X, Y y Z tienen el significado que se les ha asignado para la fórmula I y Hal representa un átomo de halógeno, como cloro, bromo, etc.

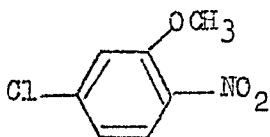
10. La reacción citada puede efectuarse en presencia o ausencia de disolventes o diluentes inertes para los partícipes de la reacción; se prefieren los disolventes orgánicos polares, como la metiletilcetona, la dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo, etc.

15. Las temperaturas de reacción se hallan entre 0 y 200° C, preferentemente entre 20 y 100° C, y el tiempo de reacción es, según la materia de partida, la temperatura de reacción que se elija y el disolvente, de una hora a varios días. Comúnmente se actúa con presión normal. Como bases (agente de condensación) para la reacción entran en cuenta las habituales; por ejemplo, KOH, NaOCH₃, NaHCO₃, K₂CO₃, butilato potásico terciario, etc., pero también bases orgánicas como la trietilamina, etc.

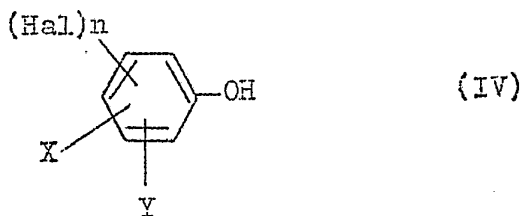
25. Las materias de partida de la fórmula III son conocidas o pueden sintetizarse con facilidad por métodos y técnicas usuales. Asimismo son ya conocidos muchos fenoles de partida de la fórmula II.

Fenoxifenoles de la fórmula II todavía no descritos pueden producirse con facilidad por métodos y técnicas usuales, como, por ejemplo, los descritos en las DOS 2.433.066 y 2.433.067.

5. Así, por ejemplo, el 2-metoxi-4-cloro-nitrobenzeno de la fórmula

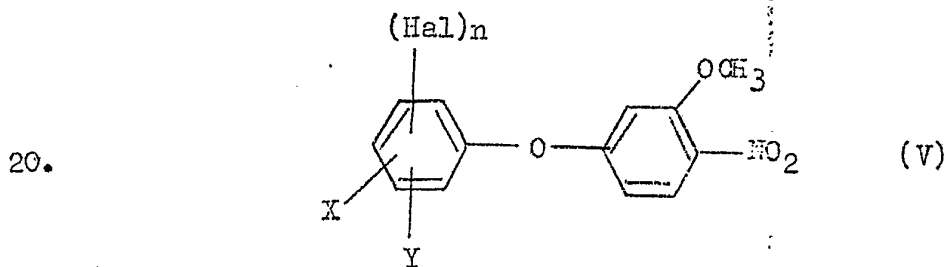


10. puede hacerse reaccionar con un fenol de la fórmula IV



15.

en medio alcalino, para formar el compuesto nitro de la fórmula V

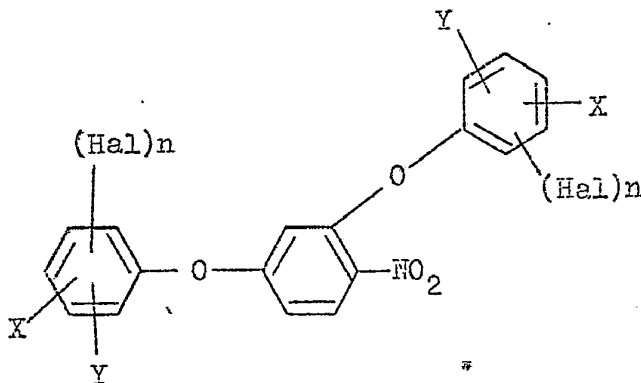


20.

por ejemplo siguiendo las indicaciones de la DOS 2.304.006.

El mismo compuesto nitro V se obtiene también por reacción de 2 moles de un fenol de la fórmula IV con 2,4-dicloronitrobenceno, con lo que se origina como producto intermedio un compuesto

5.



10.

que luego por calentamiento con metanol y KOH en dioxano se "transesterifica" convirtiéndolo en el compuesto metoxílico V (método descrito en la DOS 2.533.172).

15.

El producto intermedio V, sustituido y nitrado, que así se obtiene es transformado, por una reacción corriente del grupo nitro, en la amina respectiva, que a continuación es convertida en la sal de diazonio (por ejemplo, cloruro de diazonio). Por

20.

último, se reemplaza el grupo diazoico de la sal de diazonio por el grupo ciano o por un átomo de halógeno siguiendo los métodos ordinarios.

25.

La reducción del grupo nitro en V se realiza, ya sea con nitrógeno por vía catalítica (por ejemplo, con níquel Raney), en solución en un disolvente inerte, ya sea por adición gradual de V a una mezcla de polvo de hierro y ácido clorhídrico diluido, a temperatura alta.

La diazoación de la amina obtenida se efectúa de la manera ordinaria en solución en ácido clorhídrico diluido, por adición a gotas de una solución acuosa de NaNO_2 a temperatura inferior a 5° C.

El cambio del grupo diazoico por el grupo ciano se realiza por adición a gotas de la sal de diazonio a una solución acuosa de $\text{K}_3\{\text{Cu}(\text{CN})_4\}$ o por adición de polvo de cobre y cianuro de cobre I a la solución de sal de diazonio. Estas reacciones para formar éteres p-cianodifenílicos partiendo de éteres p-nitrodifenílicos substituídos han sido ya descritas en la DOS 1.912.600.

El cambio del grupo diazoico por cloro se realiza por introducción de cloruro de cobre (CuCl) y polvo de cobre finamente dividido en la solución de cloruro de diazonio.

El reemplazo del grupo diazoico por bromo se realiza de la mejor manera mediante adición de KBr y CuBr a una solución de sal de diazonio, mientras que el reemplazo por yodo puede efectuarse ya por acción de yoduro potásico sobre la sal de diazonio.

El átomo de halógeno significado por Z puede obtenerse también mediante halogenación del éter difenílico insubstituído en la posición 4'.

Para obtener finalmente de los compuestos así preparados el respectivo fenol libre de partida de la fórmula II, se desdobla el grupo protector etéreo

(-O-CH₃) situado en meta; por ejemplo, mediante HBr en ácido acético glacial.

5. En los ejemplos que siguen se explica la síntesis de algunos derivados de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico de la fórmula I. Otras materias activas preparadas de manera correspondiente están reseñadas en la tabla que los sigue. Las temperaturas se han expresado en grados centígrados.

Ejemplo 1

10. Ester metílico de ácido 3-(2',4'-diclorofenoxi)-
-α-(6-clorofenoxi)-propiónico
- a) Se disuelven con calentamiento en 1250 cc de ácido acético glacial y 115 cc de HCl concentrado 128,5 g de éter 2,4-dicloro-3'-metoxi-4'-amino-difenílico, obtenido por reducción de éter 2,4-dicloro-3'-metoxi-4'-nitro-difenílico. Agitando bien, se enfría hasta 0°-5° C, lo que hace que el clorhidrato se precipite en forma de sedimento finamente cristalizado. Se diazoa la suspensión con 113 cc de solución 4 N de nitrito sódico y se obtiene así una solución límpida. Al cabo de 2 horas se excluye con ácido sulfamínico el exceso de nitrito. La solución diazoica así obtenida se instila a 70-75° C en una solución de 88 g de cloruro de cobre I en 750 cc de ácido clorhídrico concentrado y luego se calienta durante 20 minutos a 85-90° C y se trata la mezcla reaccional con 1900 cc de agua. Después
- 15.
- 20.
- 25.

del enfriamiento se extrae el producto bruto con tolueno. El rendimiento en éter 2,4,4'-tricloro-3'-metoxi-difenílico asciende a 124 g, o sea al 90,8 % de la teoría.

5. b) 124 g del producto bruto obtenido según a) se disuelven en 1500 cc de ácido acético glacial y después de añadir 450 cc de HBr al 48 % se calienta a temperatura de reflujo durante 19 horas. A continuación se excluye el disolvente por destilación en el evaporador giratorio y el producto oleoso así obtenido se extrae con tolueno. Después de secar sobre Na_2SO_4 se excluye por destilación el disolvente orgánico. Destilando en alto vacío se obtienen 91,6 g de éter 2,4,4'-tricloro-3'-hidroxi-difenílico con punto de ebullición de 157° C a 0,03 Torr.
10. c) 15 g del éter 2,4,4'-tricloro-3'-hidroxi-difenílico, después de añadirles 50 cc de éster metílico de ácido 2-bromopropiónico, 27 g de carbonato potásico y una punta de espátula de yoduro potásico, se agitan a 80° C hasta el día siguiente. Se diluye luego con 100 cc de acetona el producto de la reacción y se filtra. Después de excluir por destilación el disolvente, se destila el residuo en alto vacío y se obtienen 14 g de éster metílico de ácido 3-(2',4'-diclorofenoxi)- α -(6-cloro-fenoxi)-propiónico con punto de ebullición de 171°-172° a 0,12 Torr.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 2

Acido 3-(2',4'-diclorofenoxi)- α -(6-clorofenoxi)-
-propiónico

5. Se disuelven en 150 cc de metanol 37,6 g (0,1 mol) de éster metílico de ácido 3-(2',4'-diclorofenoxi)- α -(6-clorofenoxi)-propiónico y se trata la solución con 20 cc de solución al 45 % de hidróxido sódico. Se agita a 50° durante media hora; se excluye por destilación el disolvente y se disuelve en agua el residuo. Después de acidificar con ácido clorhídrico concentrado, el producto se precipita en forma cristalina.

Rendimiento: 25,5 g. Punto de fusión: 106-109°.

15.

Ejemplo 3

Ester alílico de ácido 3-(2',4'-diclorofenoxi)-
- α -(6-clorofenoxi)-propiónico

- a) Se añaden a 360 cc de benceno 85,5 g del ácido 3-(2',4'-diclorofenoxi)- α -(6-clorofenoxi)-propiónico obtenido según el Ejemplo 2 y después de agregar 2 cc de piridina y 62 cc de cloruro de tionilo se agita a 70° durante 3 horas. A continuación se evapora en el evaporador giratorio y el aceite obtenido se pasa directamente a la elaboración ulterior.

- b) 30 g del cloruro de ácido así obtenido y 5,8 g de alcohol alílico se depositan en 120 cc de tolueno y, a 10°-20° y agitando bien, se instilan 13,2 g de trietilamina. Después de agitar a la temperatura del ambiente durante la noche, se añaden 50 cc de agua, se separa la fase orgánica y se la seca sobre sulfato sódico. Excluyendo por destilación el disolvente se obtienen 29,8 g de éster alílico de ácido 3-(2',4'-diclorofenoxi)- α -(6-clorofenoxi)-propiónico en forma de aceite viscoso.
- 5.
- 10.

Análisis:

calculado	C: 53,83 %	H: 3,76 %
hallado	C: 54,1 %	H: 3,9 %.

Ejemplo 4

15. N-metil-metoxiamida de ácido 3-(2',4'-diclorofenoxi)- α -(6-clorofenoxi)-propiónico

- Se depositan en 100 cc de tolueno 13 g de O,N-dimetilhidroxilamina y a 5°-20° se instilan 30 g del cloruro de ácido obtenido en el Ejemplo 2, disueltos en 140 cc de tolueno. Se agita a la temperatura del ambiente durante 2 horas, se trata la mezcla reaccional con 50 cc de agua y se separa la fase orgánica. Después de excluir por destilación el disolvente, se obtienen 30,2 g de aceite, que es destilado en alto vacío.
- 20.

25. Punto de ebullición: 205° a 0,05 Torr.
Rendimiento: 22,2 g del compuesto del título.

Ejemplo 5

Ester metílico del ácido 3-(2',4'-dicloro-
fenoxi)- α -(6-cianofenoxi)-propiónico

5. a) En un matraz de sulfonación de 1,5 litros se depositan 56,8 g de éter 2,4-dicloro-3'-metoxi-4'-amino-difenílico en 240 cc de agua. Se añaden despacio 123 g de ácido sulfúrico concentrado, lo que hace que la temperatura suba hasta 75° y se produzca solución. Después del enfriamiento se precipita en forma de papilla espesa el sulfato, que es diluido con 200 cc de agua de hielo. La papilla, enfriada hasta 0°-5°, se diazoa en el curso de unos 30 minutos con 66 cc de solución de nitrito al 20 %. Después de una hora de agitación, se añade una solución de 36 g de yoduro potásico en 55 cc de agua. Al cabo de breve tiempo se forma una masa sólo agitable con dificultad, que es tratada con 300 cc de tolueno. Después de agitar por una noche, se separa la fase orgánica y tras la destilación del disolvente se obtienen 75 g de éter
10. 2,4-dicloro-3'-metoxi-4'-yododifenílico en forma de aceite espeso, que es destilado en alto vacío. Punto de ebullición: 174-180° a 0,3 Torr.
15. b) 63 g de este éter 2,4-dicloro-3'-metoxi-4'-yododifenílico se depositan en 135 cc de N'-metil-2-pirrolidona en un matraz de sulfonación de 500 cc. Agitando bien, se añaden despacio 16,9 g de cianuro de cobre I. Se calienta la mezcla reaccional a 140° C de
- 20.
- 25.

- temperatura del baño, bajo débil corriente de nitrógeno, y durante 3 horas se la agita a dicha temperatura. A continuación se la enfría hasta la temperatura del ambiente y se separa por filtración el yoduro de cobre I' originado. Se deslía el filtrado en una
5. mezcla de 270 g de hielo y 90 cc de solución de amoníaco (al 25 %), se separa por filtración el sedimento precipitado y se le recrystaliza de alcohol-agua. Se obtienen así 46,5 g de éter 2,4-dicloro-3'-metoxi-4'-
10. -ciano-difenílico.
- c) 15 g del éter difenílico así obtenido se disuelven en 80 cc de anhídrido acético y 185 cc de ácido acético glacial y después de añadir 36 cc de ácido yodhídrico al 57 % se agita durante 24 horas
15. bajo nitrógeno y a 120° de temperatura del baño. A continuación se excluye el disolvente por destilación en el evaporador giratorio y el producto oleoso así obtenido se extrae con tolueno. Se obtienen de este modo 14 g de éter 2,4-dicloro-3'-hidroxi-4'-cianodifenílico en forma de aceite muy viscoso.
20. d) 14 g del fenol así obtenido se hacen reaccionar por medio de éster metílico de ácido 2-bromopropiónico de la manera descrita en c). El aceite bruto así obtenido se purifica en óxido de aluminio. Se obtienen así 10 g de éster metílico de ácido 3-(2',4'-
25. -diclorofenoxi)- α -(6-cianofenoxi)-propiónico, con índice de refracción n_D^{23} 1,5532.

Ejemplo 6

Ester metílico del ácido 3-(2'-ciano-4'-cloro-
-fenoxi)- α -(6-clorofenoxi)-propiónico

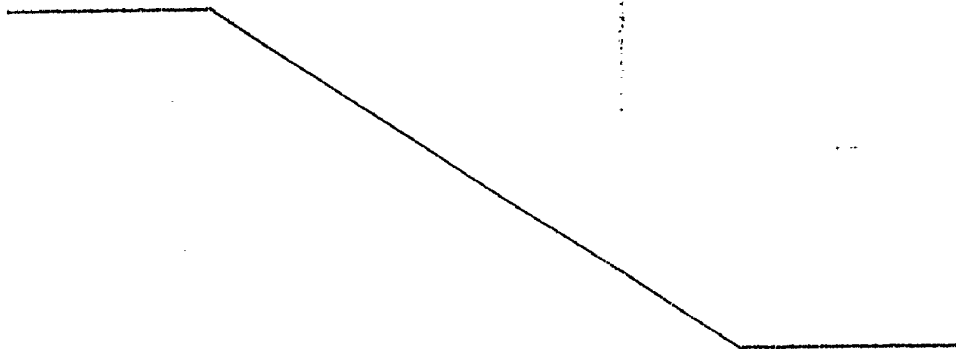
5. a) Se depositan en 220 cc de sulfóxido de dimetilo 66 g de resorcina y, agitando, se trata con 37,4 g de hidróxido potásico en polvo, lo que hace que la temperatura suba hasta 55°. Se mantiene la mezcla a 60° durante 30 minutos y luego se la trata en porciones con 51,6 g de 2,5-diclorobenzonitrilo. A
10. continuación se agita la mezcla reaccional a 90° por 7 horas y después del enfriamiento se la vierte en hielo con agua. Tras ajustar a pH 6 con ácido clorhídrico concentrado se precipita primeramente un aceite pardo, que pronto se vuelve cristalino. Cristalizando de etanol-H₂O se obtienen 49,6 g de 3-(2'-ciano-4'-
15. -cloro-fenoxi)-fenol, con punto de fusión de 118-120°.
- b) 40 g de este 3-(2'-ciano-4'-cloro-fenoxi)-fenol y 24,8 cc de trietilamina se depositan en 200 cc de tetrahidrofurano y se tratan, agitando y a gotas, con 12,2 cc de cloruro de acetilo (refrigeración en
20. baño de hielo). Luego se sigue agitando la mezcla reaccional durante 8 horas, a la temperatura del ambiente. Después de filtrar, se evapora en vacío y se obtienen 45 g de éter 3-acetoxi-2'-ciano-4'-cloro-difenílico. Punto de fusión: 64,5°.
25. c) 10 g de este éter 3-acetoxi-2'-ciano-4'-cloro-difenílico se depositan en 100 cc de ácido acé-

5. tico. A 20°, se introduce cloro hasta que el cromatógrafo de gases no revela ya material de partida. Después de evaporar, se destila en alto vacío y se obtienen 7 g de éter 3-acetoxi-2'-ciano-4,4'-dicloro-difenílico. Punto de ebullición: 174°/0,05 cc.

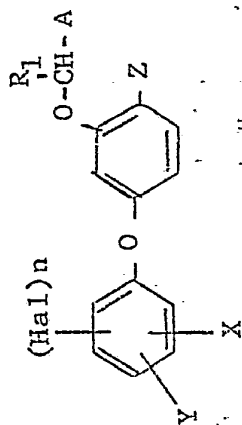
d) Por saponificación de este acetato con NaOH en agua-etanol en reflujo, se obtiene el éter 3-hidroxi-2'-ciano-4,4'-diclorodifenílico, que se precipita con el enfriamiento. Punto de fusión: 132°.

10. e) 60 g del éter 3-hidroxi-2'-ciano-4,4'-dicloro-difenílico y 24 cc de éster metílico de ácido 2-bromopropiónico se agitan durante una noche en 600 cc de etilmetilcetona con 29,6 g de carbonato potásico, a 100° (temperatura del baño). Después de separar por filtración las sales inorgánicas, se evapora el filtrado hasta sequedad y se recristaliza de metanol la masa cristalina. Se obtienen 81,7 g de éster metílico de ácido 3-(2'-ciano-4'-cloro-fenoxi)-u-(6-clorofenoxi)-propiónico, con punto de fusión de 105°.

15.






Compuestos de la fórmula I



Compuesto nº	X	Y	(Hal)n	R ₁	Z	B	Constantes físicas
1			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	p.eb. 171-172°C/0,12 Torr
2			4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	aceite; n _D ²⁵ = 1,559
3	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	p.eb. 179°C/0,01 Torr
4	4 CF ₃			CH ₃	Cl	-OCH ₃	" 165°C/0,01 Torr
5	4 CF ₃	2 CN		CH ₃	Cl	-OCH ₃	" 189°C/0,01 Torr
6		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	p.f. 104-105
7			2 Cl 4 Cl 6 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	p.eb. 166°C/0,02 Torr
8			2 Cl 4 Cl	CH ₃	I	-OCH ₃	" 170°C/0,03 Torr
9			2 Cl 4 Cl	CH ₃	CN	-OCH ₃	n _D ²³ 1,5532
10			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ -CH=CH ₂	p.eb. 200°C/0,01 Torr





A = CO-B

Compu- to No	X	Y	(Hal)n	R ₁	Z	B	Constantes físicas
11		2 CN	4 Cl	C ₂ H ₅	Cl	-OC ₂ H ₅	aceite
12			2 Cl 4 Cl	H	CN	-O-nC ₄ H ₉	
13	4 CF ₃			CH ₃	Cl	-OH	
14			2 Cl 4Cl 6Cl	CH ₃	Cl	-O- 	id.
15			2 Cl 4 Cl	CH ₃	i	-S-CH ₃	
16	4 CF ₃	2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	p.eb. 165°C/0,01 Torr
17			2 Cl 4 Cl	H	Br	-OIC ₃ H ₇	aceite
18			2 Cl 4 Cl	n-C ₃ H ₇	Cl	-NHCH ₃	
19	4 CF ₃		2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	* -OCH ₂ - 	193°C/0,03 Torr
20			2 Cl 4 Cl	CH ₃	CN	-S- 	aceite
21			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	OH	p.f.: 106°-109°
22			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	p.eb. 182°-183°/0,02 Torr
23			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₅	" 180°/0,15 Torr
24			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	" 175°/0,07 Torr
25			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-SCH ₂ -CH=CH ₂	" 208°/0,06 Torr
26			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OisoC ₃ H ₇	" 167°/0,08 Torr
27			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-S-CH ₃	" 170°/0,01 Torr

A = CO-B

Compues- to n ^a	X	Y	(Hal)n	R ₁	Z	B	Constantes físicas
28			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	<chem>Cc1cc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>	p. eb. 173 ^o /0, 15 Torr
29	4 CF ₃			CH ₃	Cl	-Osec.C ₄ H ₉	" 173 ^o /0, 15 Torr
30	2 CF ₃		5 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	" 167 ^o /0, 07 Torr
31	3 CF ₃			CH ₃	Cl	-OCH ₃	" 183 ^o /0, 01 Torr
32	4 CF ₃			CH ₃	Cl	-OCH ₃	" > 200 ^o /0, 01 Torr
33		2 CN		CH ₃	Cl	-OCH ₃	" > 200 ^o /0, 01 Torr
34		4 CN	2 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	" > 200 ^o /0, 01 Torr
35	2 CF ₃	4 CN		CH ₃	Cl	-OCH ₃	" > 200 ^o /0, 01 Torr
36	2 CF ₃		4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	" > 200 ^o /0, 01 Torr
37	2 CF ₃		4 Cl	CH ₃	CN	-OCH ₃	" > 200 ^o /0, 01 Torr
38	2 CF ₃		3 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	" > 200 ^o /0, 02 Torr
39			3 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	" > 200 ^o /0, 01 Torr
40			4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	" > 200 ^o /0, 01 Torr
41			2 Cl 4 Cl	H	Cl	-OCH ₃	" 183 ^o /0, 02 Torr





A = CO-B

Compues- to n ₂	X	Y	(Hal) ⁿ	R ₁	Z	B	Constantes físicas
42			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ - 	p.eb. 175-85 ^a /0,03 Torr
43			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-N(CH ₃)OCH ₃	" 205 ^a /0,05 Torr
44			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-S- 	p.f. 83-85 ^a
45			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-O- 	p.eb. 177 ^a /0,03 Torr
46			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OisoC ₄ H ₉	accite
47			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ Cl	n _D ²² 1,5585
48			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	p.eb. 180 ^a /0,04 Torr
49			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OnC ₃ H ₇	n _D ²² 1,5431
50			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OsecC ₄ H ₉	n _D ²² 1,5255
51			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ C≡CH	n _D ²² 1,5663
52			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	p.f. 72-73 ^a
53			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-O- 	" 81-82 ^a
54			2 Cl 4 Cl	C ₈ H ₁₇ ⁿ	Cl	-OC ₂ H ₅	n _D ²³ 1,5357
55			2 Cl 4 Cl	C ₂ H ₅	Cl	-OC ₂ H ₅	p.eb. 175 ^a /0,05 Torr
56			2 Cl 4 Cl	C ₄ H ₉ ⁿ	Br	-OC ₂ H ₅	accite
57			2 Cl 4 Cl	CH ₃	I	-OCH ₃	





A = CO - B

Compues- to ing	X	Y	(Hal)n	R ₁	Z	B	Constantes físicas
58	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	p.eb. 1558/0,05 Torr
59	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OH	p.f. 110-120°
60	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Br	-OCH ₃	p.f. 165°
61	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	I	-OCH ₃	p.eb. 157-164°/0,03 Torr
62	4 CF ₃			CH ₃	I	-OCH ₃	" 171°/0,35 Torr
63	4 CF ₃			CH ₃	CN	-OCH ₃	" 170°/0,02 Torr
64			3 Cl 5 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	aceite
65	4 CF ₃	2 CN		CH ₃	Cl	-OCH ₃	p.f. 103-107°
66	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	CN	-OCH ₃	aceite
67		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-Osec.C ₄ H ₉	"
68		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OisoC ₄ H ₉	"
69		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OnC ₄ H ₉	"
70		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OnC ₃ H ₇	"
71		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OisoC ₃ H ₇	"
72		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ COOCH ₃	p.f. 105-108°
73		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ COOC ₂ H ₅	p.f. 65-67°
74		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	aceite






A = CO - B

Compues- to n ₂	X	Y	(Hal)n	R ₁	Z	B	Constantes físicas
75		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ - 	aceite
76		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	OH	p.f. 135-136 ^a
77			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH(CH ₃)CN	n _D ²³ = 1,5437
78			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC(CH ₃) ₂ CN	aceite
79			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ CN	"
80			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ CN	"
81			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	p.eb. 178 ^a /0,1 Torr
82			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ COCH ₃	p.f. 74-75 ^a
83			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ SCH ₃	n _D ²³ = 1,5766
84			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ N 	n _D ²³ = 1,5555
85			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ 	n _D ²² = 1,5651
86			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-NHC ₂ H ₄ OCH ₃	p.f. 81-83 ^a
87			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC(CH ₃) ₂ COOC ₂ H ₅	aceite
88			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-N(C ₂ H ₅) ₂	aceite
89			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-NH 	p.f. 120-121 ^a
90			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl		p.f. 88-89 ^a






A = CO-B

Compues- to nº	X	Y	(Hal)n	R ₁	Z	B	Constantes físicas
91			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl		p.f. 117-119 ^a
92			4 F	CH ₃	Cl	-OCH ₃	n _D ²¹ 1,5436
93			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ CF ₃	p.eb. 153/0,3 Torr
94	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-O-N=C(CH ₃) ₂	n _D ²⁴ 1,5293
95	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-N(CH ₃)OCH ₃	n _D ²³ 1,5275
96	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-O- 	p.f. 61-65 ^a
97			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OCH ₃	p.f. 81-82 ^a
98			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₃	p.f. 75-77 ^a
99		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ - 	p.f. 121-122 ^a
100		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ -C≡CH	aceite
101		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ -CH=CH ₂	"
102		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-SCH ₃	p.f. 79-80 ^a
103		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-SC ₂ H ₅	" 68-69 ^a
104		2 Br 4 Cl	4 Cl	CH ₃	Cl	-OH	p.f. 112-114 ^a
105		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-SCH ₂ - 	n _D ²³ 1,6110



A = CO - B

Compues- to nº	X	Y	(Hal)n.	R ₁	Z	B	Constantes físicas
106		2 CN	4 Cl	CH ₃	Cl	-S-CH ₂ -CH=CH ₂	
107			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	
108			2 Cl 4 Cl	CH ₃	CN	-OCH ₃	
109			2 Cl 4 Cl	CH ₃	CN	-Oisoc ₃ H ₇	
110			2 Cl 4 Cl	CH ₃	CN	-OC ₂ H ₄ CN	
111			2 Cl 4 Cl	CH ₃	CN	-SCH ₂ -CH=CH ₂	
112			2 Cl 4 Cl	CH ₃	CN	-S- 	
113			2 Cl 4 Cl	CH ₃	CN	-OCH ₂ - 	
114	4 CF ₃			CH ₃	CN	-OnC ₄ H ₉	
115	4 CF ₃			CH ₃	CN	-OnC ₄ H ₉	
116	4 CF ₃			CH ₃	CN	-OCH ₂ - 	
117	4 CF ₃			CH ₃	CN	-O-N=C(CH ₃) ₂	
118	4 CF ₃			CH ₃	CN	-N(C ₂ H ₅) ₂	
119	4 CF ₃			CH ₃	CN	-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	
120	4 CF ₃	2 Cl		CH ₃	Cl	-O- 	
121	4 CF ₃	2 Cl		CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	p.f. 126-128°
122	4 CF ₃	2 Cl		CH ₃	Cl	-OCH ₂ - 	



A = CO - B

Compuestos to nº	X	Y	(Hal)n	R _I	Z	B	Constantes físicas
123	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-S- 	aceite
124	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ Cl	p.f. 61-62°
125	4 CF ₃		2 Cl	C ₈ H ₁₇ ⁿ	Cl	-OC ₂ H ₅	aceite
126	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OCH(CH ₃)CN	²⁴ n _D 1.5215
127	4 CF ₃		2 Cl	C ₄ H ₉ ⁿ	Br	-OC ₂ H ₅	²⁴ n _D 1.5340
128	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ CN	
129	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OC(CH ₃) ₂ CN	
130	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ CN	²⁴ n _D 1.5295
131	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ COCH ₃	²⁴ n _D 1.5260
132	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OG ₂ H ₄ SCH ₃	²⁴ n _D 1.5375
133	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ N 	
134	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-CH ₂ - 	
135	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-NHC ₂ H ₄ OCH ₃	²⁴ n _D 1.5330
136	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-N 	
137	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-N 	
138	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ CF ₃	²⁴ n _D 1.5015
139	4 CF ₃			CH ₃	Br	-OCH ₃	





A = CO - B

Compues- to nº	X	Y	(Hal.)n	R ₁	Z	B	Constantes físicas
140			2 Cl 4 Cl 6 Cl	CH ₃	CN	-OCH ₃	
141	4 CF ₃	2 CN		CH ₃	I	-OCH ₃	
142	4 CF ₃	2 CN		CH ₃	CN	-OCH ₃	
143	4 CF ₃	2 CN		CH ₃	Br	-OCH ₃	
144	4 CF ₃		2 Cl 6 Br	CH ₃	Cl	-OCH ₃	
145	4 CF ₃		2 Br	CH ₃	Cl	-OCH ₃	
146			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OH	
147			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-IsoC ₃ H ₇	n _D ²⁵ 1.5597
148			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OCH ₂ -CH=CH ₂	
149			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OCH ₂ C≡CH	
150			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OCH ₂ - 	
151			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	
152			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-SCH ₃	
153			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-SCH ₂ -CH=CH ₂	
154			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-NH ₂	
155			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-N(CH ₃) ₂	
156			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-S- 	

A = CO - B

Compues- to n ^o	X	Y	(Hal)n	R 1	Z	B	Constantes físicas
157			2 Cl 4 Br	H	Cl	-OCH ₃	
158			2 Cl 4 Br	H	Cl	-OH	
159			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OCH ₂ CN	
160			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-ON=C(CH ₃) ₂	
161			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-OH	
162			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-OnC ₄ H ₉	
163			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ -CH=CH ₂	
164			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ -C≡CH	
165			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	
166			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ - 	
167			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-SCH ₃	
168			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-S- 	
169			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-SCH ₂ -CH=CH ₂	
170			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-NH ₂	
171			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-N(CH ₃) ₂	
172			2 Br 4 Cl	H	Cl	-OCH ₃	
173			2 Br 4 Cl	H	Cl	-OH	
174			2 Br 4 Cl	C ₂ H ₅	Cl	-OCH ₃	
175			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ Cl	

A = CO - B

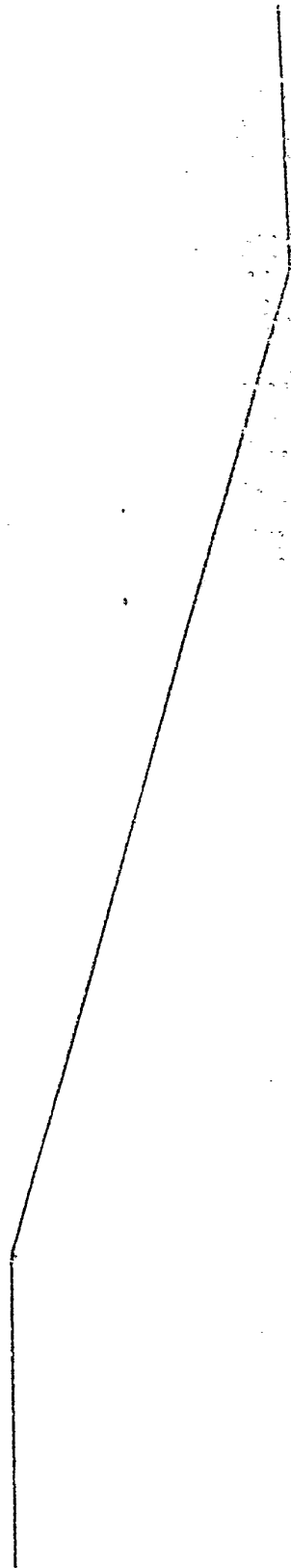
Compues- to n ^o	X	Y	(Hal) n	R ₁	Z	B	Constantes fisicas
176			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-ON=C(CH ₃) ₂	
177			2 Br 4 Br	CH ₃	Cl	-OCH ₃	aceite
178			2 Cl 4 Br	CH ₃	Br	-OCH ₃	"
179			2 Cl 4 Br	CH ₃	I	-OCH ₃	
180			2 Cl 4 Br	CH ₃	CN	-OCH ₃	aceite
181			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₅	"
182			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-Osec.C ₄ H ₉	
183			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-O- 	
184			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-O- 	
185			2 Cl 4 Br	C ₂ H ₅	Cl	-OCH ₃	
186			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₅	²⁵ n _D 1.5700
187			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OCH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	
188			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₄ Cl	
189			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₅	
190			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-Osec.C ₄ H ₉	
191			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-O- 	
192			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-O- 	

A = CO - B

Compu- to n _a	X	Y	(Hal)n	R ₁	Z	B	Constantes físicas
193			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH ₂ CN	
194			2 Br 4 Cl	CH ₃	Cl	-OCH(CH ₃) ₃ CH ₂ OCH ₃	
195			2 Br 4 Br	CH ₃	Cl	-OC ₂ H ₅	
196			2 Br 4 Br	CH ₃	Cl	-OisoC ₃ H ₇	
197			2 Br 4 Br	CH ₃	Cl	-OisoC ₄ H ₉	
198			2 Cl 4 Br	CH ₃	Br	-OC ₂ H ₅	
199			2 Cl 4 Br	CH ₃	Br	-OisoC ₃ H ₇	
200			2 Cl 4 Br	CH ₃	Br	-OisoC ₄ H ₉	
201			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-OisoC ₄ H ₉	
202			2 Cl 4 Br	CH ₃	Cl	-Osec C ₄ H ₉	²⁵ n _D 1.5370
203			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl	-SH	²⁵ n _D 1.5451
204			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Br	-SH	
205	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-SH	
206	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Br	-SH	
207	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl	-S ⁺ H ₂ N ⁺ (C ₂ H ₄ OH)	
208			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Br	-OCH ₃	acetate

A = CH

Compues- to No	X	Y	(Hal)n	R ₁	Z	B	Constantes físicas
209			2 Cl 4 Cl	CH ₃	Cl		
210	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	CN		
211	4 CF ₃		2 Cl	CH ₃	Cl		



Las nuevas materias activas de la fórmula I son compuestos estables que resultan solubles en los disolventes orgánicos habituales, como alcoholes, éteres, cetonas, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, etc.

5.

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

10.

15.

Formas de elaboración sólidas:

Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados 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 hallarse para el uso en

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

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

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; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora en vacío.

25.

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:

- a) 70 partes de éster metílico del ácido 3-(4'-trifluorometil-2'-cloro-fenoxi)- α -(6-cloro-fenoxi)-propiónico,
5. 5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
- 3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalinsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído,
- 10 partes de caolín y
10. 12 partes de creta de Champagne;
- b) 10 partes de éster metílico del ácido 3-(2',4'-diclorofenoxi)- α -(6-clorofenoxi)-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 80 % de materia activa
25. que son aptas para combatir las malas hierbas en los cultivos vegetales.

PASTA

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

- 45 partes de éster metílico del ácido 3-(4'-
-trifluorometil-2'-cianofenoxi)- α -(6-cloro-
fenoxi)-propiónico o de otra de las materias
activas de la fórmula I que se han mencionado,
5. 5 partes de silicato sódico de aluminio,
- 14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles
de óxido de etileno,
- 1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles
de óxido de etileno,
10. 2 partes de aceite para husillos,
- 10 partes de polietilenglicol y
- 23 partes de agua.

15. Se mezcla y 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

20. Para preparar un concentrado de emulsión
al 25 % se mezclan entre sí:
- 25 partes de éster metílico del ácido 3-(4'-
-clorofenoxi)- α -(6-clorofenoxi)-propiónico
o de otra de las materias activas de la fórmula
I que se han mencionado,
25. 5 partes de una mezcla de nonilfenolpolioxieti-
leno y dodecilbencensulfonato cálcico,
- 15 partes de ciclohexanona y
- 55 partes de xileno.

5. 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 derivados de ácido 3-fenoxi- α -fenoxialcancarboxílico de la fórmula I, así como los agentes que los contienen, manifiestan excelente acción selectivoherbicida contra las malas hierbas en diversas plantaciones de cultivo y además ejercen acción reguladora del crecimiento vegetal.

15. Un campo de aplicación preferido especialmente es la lucha selectiva contra las malas hierbas, sobre todo las dicotiledóneas, en los cultivos de cereales y suplementariamente contra las especies de Sagittaria y Cyperus en el arroz. En estos casos se han revelado como los más eficaces los derivados de ácido dihalogen-fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico y sobre todo los derivados de ácido dihalogen-fenoxi-fenoxi-propiónico.

20. Aunque las nuevas materias activas de la fórmula I son eficaces tanto empleadas en preemergencia como en postemergencia, la aplicación en postemergencia como herbicida por contacto parece merecer la preferencia; no obstante, también la utilización en preemergencia tiene interés.

25. De preferencia las nuevas materias activas se formulan como polvos para aspersiones, al 25 % por

ejemplo, o como concentrados emulgibles, al 20 % por ejemplo, y diluïdos con agua se aplican en postemergencia a las plantaciones.

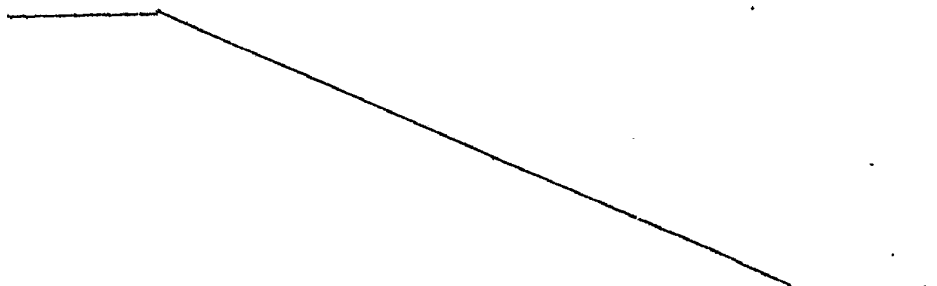
5. Acci3n herbicida en la aplicaci3n de las materias activas despu3s de la brotadura de las plantas (postemergencia)

10. 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 rocian entonces las plantas con emulsiones acuosas de materia activa (obtenidas a partir de un concentrado al 20 %, emulgible), en diversas dosificaciones. Luego se guardan en condiciones 3ptimas de luz, riego, temperatura (22-25° C) y humedad del aire (50-70 % de humedad relativa) las plantas tratadas. A los 15 días del tratamiento se procede a la evaluaci3n de los ensayos.

15. Se califica el estado de las plantas expresándolo mediante una de las notas siguientes:

20. 9 = estado normal
1 = plantas extintas
8 a 2 = grados intermedios.

Los resultados de la prueba est3n compendiados en la tabla que sigue.



Compuesto nº	1	10	23	25	26	27
Cantidad aplicada en kg/ha	2 1	2 1	2 1	4 2	2 1	2 1
<u>Planta</u>						
5. Cebada (hordeum)	7 8	8 8	7 8	7 8	8 9	8 8
Trigo (triticum)	9 9	8 9	9 9	8 9	9 9	9 9
Maiz (zea)	7 8	7 8	8 8	8 8	7 8	6 8
Mijo (sorghum)	6 8	7 7	8 8	7 8	7 7	8 8
Arroz (oryza)	7 8	7 8	7 9	9 9	7 8	8 9
Soja (glycine)	4 4	3 3	3 6	7 7	8 8	4 4
10. cyperus esculentus	2 2	3 5	3 4	7 7	4 5	4 4
setaria italica	3 3	6 8	7 8	7 7	6 6	4 7
echinochloa crus galli	2 4	3 3	4 4	4 4	2 3	2 3
sida spinosa	1 2	1 2	1 2	4 4	1 2	1 1
sesbania exaltata	1 1	1 1	1 1	1 1	1 2	1 1
15. amaranthus tetraflexus	1 1	1 2	1 2	2 2	3 3	1 2
sinapis alba	1 2	2 2	1 2	2 3	2 2	1 1
ipomoea purpurea	4 4	2 5	2 2	6 6	6 7	3 4
galium aparine	1 2	2 2	2 2	3 4	2 3	1 2
rumex sp.	2 4	3 3	3 4	3 5	3 5	3 3
20. matricaria cham.	3 3	3 4	2 4	4 6	4 5	2 2
chrysanthemum leuc.	1 1	1 1	1 1	2 2	1 1	1 1
abutilon sp.	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1
solanum nigrum.	1 2	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1
25.						

5. En esta prueba, casi todos los compuestos que se ensayaron dañaron fuertemente las plantas dicotiledóneas y las malas hierbas, mientras los cultivos monocotiledóneos fueron respetados en la mayor parte y las malezas sólo fueron perjudicadas ligera hasta medianamente.

Acción herbicida selectiva sobre el arroz en el método de postemergencia

10. Se transplantan en el invernadero a grandes cubetas rectangulares de eternita unas plantitas de arroz de 25 días de edad y entre las hileras de ellas se siembran semillas de las plantas adventicias Echinochloa crus galli, Sagittaria pygm., Cyperus difformis, Ammania indica, Rotala indica, Elantine triandra y
15. Lindernia procumbens, que aparecen en los cultivos de arroz. Se riegan bien las cubetas y se las guarda a temperatura de unos 25° y con alta humedad del aire. Al cabo de 12 días, cuando las plantas adventicias han
20. crecido ya y alcanzado el estadio de las 2 a 3 hojas, se cubre la tierra de la cubeta con una capa de agua de 2,5 cm de altura y se aplica entre las hileras de plantas la materia activa en forma de concentrado de emulsión, por medio de una pipeta, o en forma de granulado. El concentrado de emulsión se diluye y se distribuye de modo que corresponda a una cantidad de aplicación en el campo de 4, 2, 1 y 0,5 kg de materia activa
25. por hectárea. La prueba se evalúa a las cuatro semanas.

5. En esta prueba, el compuesto n° 1 ha perjudicado notablemente las plantas adventicias Ammania indica, Rotala indica, Lindernia, Elantine, Cyperus y Sagittaria. En la Echinochloa crus galli aparecieron sólo ligeros daños. El arroz se mantuvo indemne.

Acción desicativa y defoliativa

10. En un invernadero se criaron en macetas de arcilla plantas de algodón de la especie Deltapina. Una vez terminada la formación de las cápsulas, se las regó con preparaciones acuosas de la materia activa n° 66 en cantidad de aplicación correspondiente a 1,2, 0,6 y 0,3 kg/ha en el campo. Se dejaron plantas sin tratar para que sirvieran de controles. La evaluación de la prueba se realizó a los 3, 7 y 14 días de la aplicación de la sustancia activa, mediante la determinación del grado de defoliación (% de hojas caídas) y de desecación (% de secamiento de las hojas conservadas por la planta).

15. Los resultados están resumidos en la tabla que sigue.

20.

Cantidad aplicada	Defoliación al cabo de			Desecación al cabo de		
	3 días	7 días	14 días	3 días	7 días	14 días
1,2 kg/ha	5%	15%	95%	35%	35%	95%
0,6 kg/ha	5%	50%	95%	35%	35%	95%
0,3 kg/ha	5%	50%	95%	35%	35%	95%

25.

Quedaron sólo unas pocas hojas desecadas en la planta.

Acción herbicida selectiva sobre la soja y el algodón en el método de preemergencia

5. Algunos representantes de estos derivados de ácido fenoxi- α -fenoxi-alcancarboxílico de la fórmula I, sobre todo los que tienen un grupo de trifluorometilo en la molécula, manifiestan selectividad para la soja y el algodón cuando se los usa por el método de preemergencia.

10.

En el invernadero se sembraron en macetas con tierra de jardín esterilizada las plantas para el experimento. La materia activa se elaboró en forma de un concentrado de emulsión al 25 % y se aplicó directamente después de la siembra a la superficie de las muestras de tierra, como dispersión acuosa. Las macetas se rociaron con 100 cc de caldo de aspersión por m², se guardaron en un invernadero climatizado, a 22-25° y con 60 a 70 % de humedad relativa del aire y se regaron cada día. El examen de los controles y la evaluación del crecimiento se efectuaron a las 3 semanas y el estado de las plantas se calificó de acuerdo con el índice que se expuso antes. Los resultados obtenidos con el compuesto n° 58 están resumidos en la tabla que sigue.

20.

25.

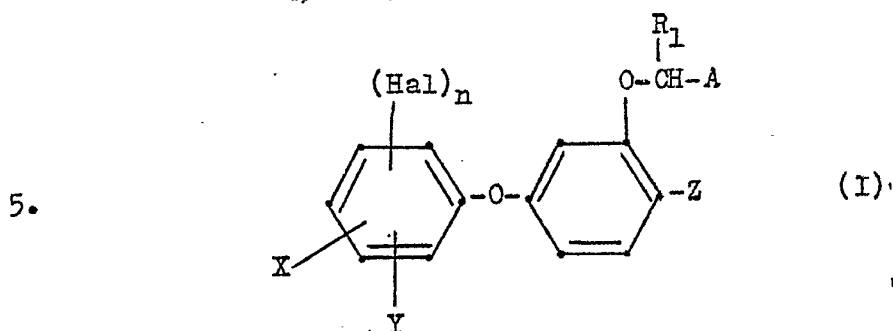
	Cantidad aplicada en kg/ha	4	2	1	1/2
	<u>Planta</u>				
	Soja (glicine)	8	9	9	9
	Algodón (gossipium)	4	4	8	9
5.	digitaria sanguinalis	1	1	1	1
	setaria itálica	1	1	1	2
	echinochloa crus galli	1	1	1	7
	sida spinosa	1	1	1	2
	sesbania exaltata	1	1	2	2
10.	amarantus retroflexus	1	1	1	1
	pastinaca sativa	1	1	1	1
	rumex sp.	1	1	1	1
	chrysanthemum leuc.	1	1	1	1
	abutilon	1	1	1	1
15.	solanum nigrum	1	1	1	1

Resultados semejantes se obtuvieron con otros compuestos portadores del grupo trifluorometílico en la molécula.

N O T A

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

1. Procedimiento para la preparación de derivados de ácido 3-fenoxi- α -fenoxi-alcancarboxílico, de la fórmula general (I)



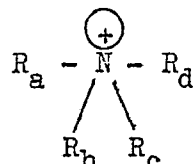
en la que

10. A significa el grupo ciano o el grupo $-\text{COB}$,
B significa un radical $-\text{ON}=\text{C}(\text{R}_2)_2$, $-\text{OR}_3$, SR_4
o $-\text{NR}_5\text{R}_6$,
"Hal" significa un átomo de halógeno,
n significa un número entero por valor de
15. 0 a 3,
X significa hidrógeno o el grupo trifluorometílico,
Y significa hidrógeno o el grupo ciano,
Z significa un átomo de halógeno o el grupo
20. ciano,
 R_1 significa hidrógeno o alquilo de C_1-C_8 ,
 R_2 significa alquilo de C_1-C_4 o bien uno de
estos símbolos significa hidrógeno y
 R_3 y R_4 significan hidrógeno o el catión de una

base $\frac{1}{n} M^{n\oplus}$, donde

M es un catión alcalino o alcalinotérreo,
un catión de Fe, Cu, Zn, Mn o Ni o un
radical de amonio

5.



10.

y

n como número entero 1, 2 ó 3 atiende a la
valencia del catión, mientras que R_a , R_b ,
 R_c y R_d , independientemente uno de otro,
significan hidrógeno, bencilo o un radical
alquílico de C_1-C_4 , eventualmente substi-
tuido por -OH, por -NH₂ o por alcoxilo de
 C_1-C_4 ;

15.

R_3 y R_4 significan además:

20.

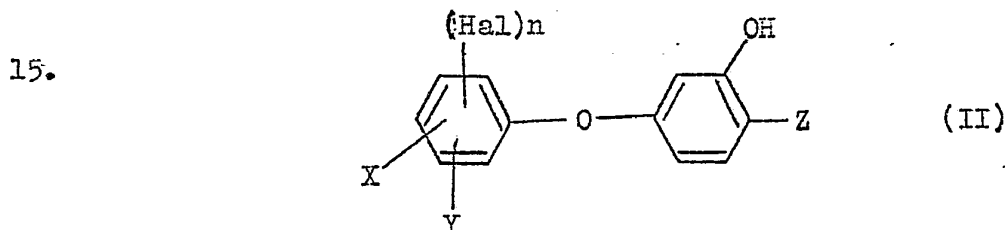
- un radical alquílico de C_1-C_{18} , que está
insustituído o, eventualmente, substituído
por halógeno, nitro, ciano, CF₃, alcoxilo
de C_1-C_8 , alcoxialcoxilo de C_2-C_8 , alque-
niloxilo de C_3-C_6 , alquiltio de C_1-C_8 ,
alcanofilo de C_2-C_8 , aciloxilo de C_2-C_8 ,
alcoxicarbonilo de C_2-C_8 , carbamofilo,
bis-(alquilo de C_1-C_4)-amino, tris-(alquilo
de C_1-C_4)-amonio, cicloalquilo de C_3-C_8 ,
cicloalquenilo de C_3-C_8 y eventualmente
también por un radical, insustituído o

25.

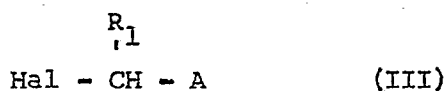
- a su vez substituído una o más veces por halógeno, por alquilo de C_1-C_4 o por alco-xilo de C_1-C_4 , fenílico, fenoxílico o heterocíclico con 1 a 3 heteroátomos, pen-tagonal o hexagonal;
- 5.
- un radical alquenílico de C_3-C_{18} insubsti-tuído o substituído de una a cuatro veces por halógeno o una vez por fenilo o por metoxicarbonilo;
- 10.
- un radical alquinílico de C_3-C_8 ;
 - un radical cicloalquílico de C_3-C_{12} , eventualmente substituído por halógeno o por alquilo de C_1-C_4 ;
 - un radical cicloalquenílico de C_3-C_8 ;
- 15.
- un radical fenílico que está insubstituído o substituído una o más veces por halógeno, alquilo de C_1-C_4 , alcoxilo de C_1-C_4 , alquil-tio de C_1-C_4 , NO_2 , CF_3 , $COOH$, CN , OH , SO_3H , NH_2 o $-NH(\text{alquilo de } C_1-C_4)$ o $-N(\text{alquilo de } C_1-C_4)_2$;
- 20.
- un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal con 1 a 3 heteroátomos;
- y
- R_5 y R_6 significan hidrógeno o radicales (ciclo)-alifáticos (de preferencia alquilo de C_1-C_4), eventualmente substituídos, lo mismo que radicales aromáticos o heterocíclicos, radicales alcoxialcoxílicos de C_2-C_8 o
- 25.

5. radicales de C_1-C_4 , en cuyo caso dos radicales alquílicos R_5 y R_6 junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos pueden también formar un heterociclo, el cual contiene preferentemente 5 ó 6 eslabones y eventualmente hasta 2 heteroátomos más,

10. que constituye la materia activa en la composición de agentes herbicidas para combatir selectivamente las malas hierbas en los cultivos de plantas monocotiledóneas, especialmente en los cereales y el maíz y asimismo para desecación y defoliación de cultivos en la recolección, particularmente del algodón y la patata, caracterizado por hacerse reaccionar un éter 3-hidroxi-difenílico sustituido, de la fórmula II



20. con un derivado de ácido α -haloalcancarboxílico de la fórmula III



25. en presencia de una base, en cuyas fórmulas Hal significa un átomo de halógeno y R_1 , X, Y, Z, A y n tienen la misma definición que en la fórmula I.

2. Procedimiento para la preparacion de derivados de ácido 3-fenoxi-alfa-fenoxi-alcancarboxílico.

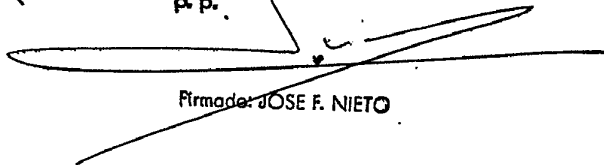
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 61 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 7 de Marzo de 1978

p.a.

p.p. JAIME ISERN



Firmado: JOSE F. NIETO