

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	12 FECHA DE PRESENTACION	
		11-3-78

**PATENTE DE INVENCION**

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

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 26 35 099.2	4-8-76	Rep. Federal Alemana
P 26 35 100.8	4-8-76	" " "
P 27 29 602.2	30-6-77	" " "
P 27 31 214.7	11-7-77	" " "

54 FECHA DE PUBLICIDAD	55 CLASIFICACION INTERNACIONAL <i>C07C/A01N</i>	56 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

57 TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DEL ACIDO FENOXIMETIL-FENOXI-PROPIONICO".

58 SOLICITANTE (S)  
CELAMERCK GmbH & Co. KG. (CM-67-I)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Ingelheim, República Federal Alemana

59 INVENTOR (ES)  
Dr. Erich Schacht, Günter Lauterbach, Dr. Werner Mehrhof, Dr. Jürgen Curtze, Dr. Gerbert Linden, Dr. Siegmund Lust y Dr. Klaus Thomas.

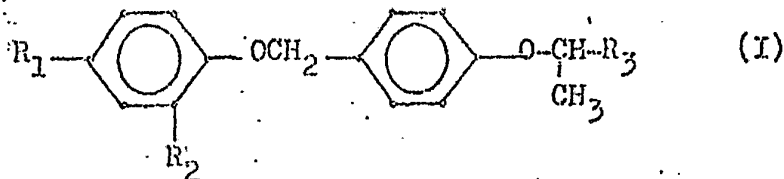
60 TITULAR (ES)

61 REPRESENTANTE  
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.294)

POOR QUALITY

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos herbicidas.

Se ha hallado que compuestos de la fórmula



tienen propiedades herbicidas.

En la fórmula I, y en lo que sigue,

10  $R_1$  significa hidrógeno, cloro o flúor,

$R_2$  significa hidrógeno, cloro o flúor,

$R_3$  significa  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-\text{COR}_4$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONHR}_5$ ,  $\text{COOH}$ ,  
 $-\text{COOCat}$ ,  $-\text{COOR}_6$ ,  $-\text{CONR}_7\text{R}_8$  ó  $-\text{CO}-\text{SR}_9$

15  $\text{Cat}$  significa un equivalente de un catión inorgánico u orgánico,

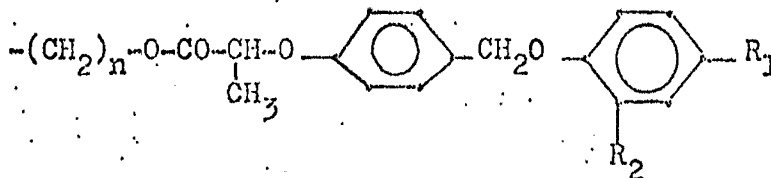
$R_4$  significa hidrógeno o un radical alcoholo de cadena recta o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono,

20  $R_5$  significa un radical alcoholo de cadena recta o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, el radical fenilo o un radical fenilo sustituido con halógeno,

25  $R_6$  significa un radical alcoholo de cadena recta o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido también con cloro, hidroxilo, alcoxi inferior, alcoxi inferior-alcoxi inferior, alcoholito inferior, amino, mono-alcoholamino inferior, di-alcoholamino inferior-, aliloxi o fenoxi;

fenilo, bencilo, monoclorobencilo, diclorobencilo, ciclohexilo, 1-etinilciclohexilo, alquenilo inferior,

alquinilo inferior,  $-N=C(CH_3)_2$ , 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-etilo, 2-(2,5-dicloro-4-bromofenoxi)-etilo o un radical de la fórmula



$R_7$  significa hidrógeno, alcoholo inferior, hidroxialcoholo inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior, fenilo eventualmente sustituido con cloro, hidroxilo, amino, fenilamino, tiazolilo, metoxi,

$R_8$  significa hidrógeno, alcoholo inferior, alquenilo inferior o hidroxialcoholo inferior,

$R_9$  significa hidrógeno o un radical alcoholo con 1 a 10 átomos de carbono

y

$n$  significa un número entero de 2 a 6.

Hay que resaltar las substancias activas en las que  $R_1$  es cloro o también flúor,  $R_2$  es hidrógeno, y eventualmente también cloro.

El radical  $R_3$  representa preferentemente  $-CH_2OH$ ,  $-COOR_6$  ó  $-COOCat$ . En este caso  $R_6$  significa sobre todo hidrógeno, un radical alcoholo  $C_1-C_6$ , un radical alcoxi inferior-alcoholo inferior, un radical alquenilo inferior o un radical alquinilo inferior. Cat representa sobre todo un catión de metal alcalino (por ejemplo  $Na^+$ ,  $K^+$ ), un equivalente de un catión de metal alcalinotérreo o un catión

de amonio, por ejemplo uno que se deriva de amoniaco o de bases amónicas sustituidas una o varias veces con metilo, etilo, propilo, isopropilo o hidroxietilo.

Por radicales alcoholilo, alcoxi, alcoholitio, alquenilo o alquinilo inferiores deben entenderse los radicales que contienen hasta 4 átomos de carbono. Son preferidos radicales alcoholilo, alcoxi y alcoholitio con 1 a 3, especialmente 1 a 2, átomos de carbono. Hay que resaltar como radical alquenilo el alilo, y como radical alquinilo el propargilo. Como radicales alcoholilo eventualmente sustituidos se pueden mencionar por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, ter-butilo, metoxietilo, etoxietilo, n-butoxietilo, metoxietoxietilo.

Compuestos típicos de la clase de sustancias activas según la invención son, por ejemplo:

Acido 2- $\sqrt{4}$ -(fluorfenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 143-144°C,

Acido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 156-158°C,

Acido 2- $\sqrt{4}$ -(2,4-diclorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 122-123°C,

Ester metílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 76°C,

Ester etílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 47°C,

Ester isopropílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 81°C,

Ester n-butílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 66°C,

- Ester isobutílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 75°C,
- Ester n-amílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 40°C,
- 5 Ester n-octílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, aceite,
- Ester 2-cloroetilico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 68°C,
- Ester 3-cloropropílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 73°C,
- 10 Ester 2-metoxi-etílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 58°C,
- Ester 2-(n-butoxi)-etilico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, aceite,
- 15 Ester 2-(2-n-butoxi)etoxi)-etilico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, aceite,
- Ester 2-(2-metoxi)etoxi)-etilico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, aceite,
- Ester alílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, aceite,
- 20 Ester propargílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 54°C,
- Ester 2-aliloxi-etílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, aceite,
- 25 Ester 2-etil-tioetilico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, aceite,
- Ester 2-hidroxi-etílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, aceite,
- Ester 1-dimetil-amino-2-propílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 65°C,
- 30  
28028

Ester 2-dimetil-aminoetílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoxi metil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 53°C,

Ester ciclohexílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fe noxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 72°C,

Ester fenílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 96°C,

Ester bencílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 86°C,

Ester 4-clorobencílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 101°C,

Ester 2-clorobencílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 68°C,

Ester 2,4-diclorobencílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoxi metil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 71°C,

Ester 2,6-diclorobencílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoxi metil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 84°C,

Ester 2-fenóxietílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 77°C,

Ester 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-etílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 83°C,

Ester 2-(4-bromo-2,5-diclorofenoxi)-etílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 99-100°C,

Ester 1-etinil-ciclohexílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoxi metil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, punto de fusión 104°C,

Ester acetoxímico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, aceite,

1,2-bis-{2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propioniloxi}-etano, aceite,

1,3-bis-{2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-propioniloxi}-  
-propano, aceite,

1,6-bis-{2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-propioniloxi}-  
-hexano, aceite,

Ester metílico de ácido 2-[4-(2,4-diclorofenoximetil)-fe  
nox]-propiónico, punto de fusión 64°C,

Ester metílico de ácido 2-[4-(4-fluorofenoximetil)-fenoxi]-  
-propiónico,

Ester etílico de ácido 2-[4-(4-fluorofenoximetil)-fenoxi]-  
-propiónico,

Ester n-octílico de ácido 2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-  
-tiolpropiónico, aceite,

2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-propionamida, punto de  
fusión 143°C,

2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-N-metilpropionamida, pun  
to de fusión 123°C,

2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-N-n-butylpropionamida,  
punto de fusión 98°C,

2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-N-ter-butylpropionamida,  
punto de fusión 114°C,

2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-N,N-diethylpropionamida,  
punto de fusión 52°C,

2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-N-alilpropionamida, pun  
to de fusión 98°C,

2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-N-1,1-dimetilpropargil  
propionamida, punto de fusión 127°C,

2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-N-2-hidroxiethylpropionami  
da, punto de fusión 110°C,

2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-N,N-di-(2-hidroxiethyl)-  
-propionamida, punto de fusión 117°C,

2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -N-fenilpropionamida, punto de fusión 126°C,

2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -N-3-clorofenilpropionamida, punto de fusión 124°C,

2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -N-3,4-diclorofenilpropionamida, punto de fusión 118°C,

2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -N-2-tiazolilpropionamida, punto de fusión 132°C,

2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propionhidrazida, punto de fusión 133°C,

2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propion-fenilhidrazida, punto de fusión 144°C,

Acido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propionhidroxámico, punto de fusión 142°C,

Ester metílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propionhidroxámico, punto de fusión 113°C,

Sales de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico, por ejemplo Sal sódica, punto de fusión 250°C,

Sal potásica, punto de fusión 222°C,

Sales amónicas, punto de fusión 160-165°C,

Sal dimetilamónica, punto de fusión 128-136°C,

Sal dietilamónica, punto de fusión 133°C,

Sal ciclohexilamónica, punto de fusión 186-187°C,

Sal morfolinica, punto de fusión 123-124°C,

Sal imidazolínica, punto de fusión 124°C,

Sal 2-hidroxi-1-propil-dimetilamónica, punto de fusión 168°C.

Sal dietanolamínica de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(2-clorofenoximetil)-fe  
noxi $\sqrt{7}$ -propiónico,

Sal trietanolamínica de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(2,4-diclorofenoximetil)-  
-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico,

5 Sal dimetilamínica de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-fluorofenoximetil)-fe  
noxi $\sqrt{7}$ -propiónico,

Sal sódica de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(2-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -pro  
piónico,

10 Sal potásica de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(2,4-diclorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -  
-propiónico,

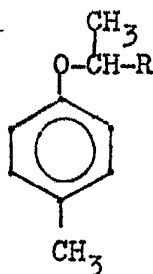
2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propanol, punto de fu  
sión 86°C,

2- $\sqrt{4}$ -(2,4-diclorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propanol,

2- $\sqrt{4}$ -(4-Fluorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propanol,

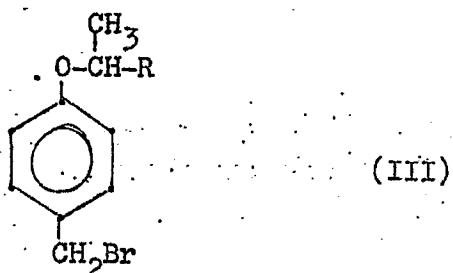
15 Acetato de 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propilo.

Los compuestos de la fórmula I se obtienen al  
transformar un compuesto de la fórmula

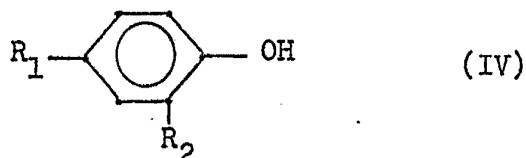


(II),

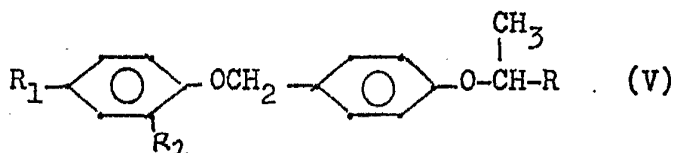
25 en la que R representa  $\text{R}_3$  o un radical alcóxicarbonilo,  
arilóxicarbonilo, aralcoholóxicarbonilo, alcoholitiocarbó  
nilo, carbamoilo, hidroximetilo o aciloximetilo, median  
te bromación con bromo/catalizador o bromo/luz, en un  
compuesto de la fórmula



Y se hace reaccionar el compuesto III con un fenol de la fórmula



15 en la que  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado anteriormente citado, en presencia de un agente fijador de ácidos o con un fenolato correspondiente, preferentemente un fenolato de metal alcalino, y eventualmente en el compuesto obtenido



25 se transforma el grupo R según procedimientos usuales en  $R_3$  o en otro grupo  $R_3$ .

La reacción de III con IV se efectúa preferentemente en un disolvente inerte, por ejemplo un alcohol. La temperatura de reacción se halla comprendida preferentemente entre 0°C y la temperatura de ebullición de la

mezcla de reacción.

Si R significa un grupo éster o carbamóilo, se puede obtener a partir de éste mediante saponificación, preferentemente con bases, el ácido correspondiente o la sal de la base correspondiente. La reacción de los ésteres con aminas  $\text{NHR}_7\text{R}_8$  conduce a aminas según la invención, o si  $\text{R}_7$  es el grupo OH, a ácidos hidroxámicos, que pueden ser esterificados por su parte. Mediante reacción catalizada con un alcoholato se obtienen otros ésteres según la invención a partir de los ésteres obtenidos primariamente.

La hidrólisis de los ésteres o de las amidas, preferentemente con álcalis, conduce a los ácidos en que  $\text{R}_3$  es igual a  $-\text{COOH}$  o  $-\text{COO}-\text{Cación}$ . Las sales de estos ácidos se pueden transformar en ésteres deseados con los agentes de alcoholación usuales, por ejemplo sulfatos de dialcoholo.

Partiendo de los ácidos se pueden preparar también, mediante reacción con 1,1'-carbonildiimidazol, las imidazolidas y a su vez se pueden hacer reaccionar con alcoholes, mercaptanos o aminas para formar ésteres, tioésteres o amidas. Para la preparación de ésteres puede servir además la reacción de los ácidos con alcoholes en presencia de carbodiimidas, y para la preparación de las amidas puede servir la reacción de los ácidos con isocianatos.

Para la preparación de los compuestos, en los que  $\text{R}_3$  significa el grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$  o un derivado funcional del mismo, también se pueden reducir correspondientes compuestos de la fórmula V, en la que R representa un grupo carboxilo esterificado, con hidruros complejos, preferentemente con hidruro de aluminio y litio para formar el grupo hidroximetilo.

Según la DT-OS mencionada, los compuestos allí descritos se distinguen por propiedades farmacéuticas valiosas, por ejemplo por un efecto hipocolesterinémico.

5 Como se ha hallado ahora, los compuestos de la fórmula I tienen sorprendentemente también un efecto herbicida fuerte, especialmente un efecto contra malas hierbas, tales como por ejemplo cola de zorra, avena loca, cizaña vivaz, mijo salvaje. La selectividad es tan marcada que incluso con cantidades de  
10 utilización relativamente elevadas se perjudica poco en todo caso a las plantas útiles dicotiledóneas. Incluso en algunos cultivos de plantas útiles monocotiledóneas, por ejemplo maíz, arroz, cebada, avena,  
15 trigo, se pueden combatir malas hierbas con las sustancias activas según la invención.

Los nuevos agentes son adecuados para su aplicación en el procedimiento de antes del brote - así como también en el procedimiento de después del  
20 brote -, ascendiendo la cantidad de utilización a 0,1 a 3 kg, preferentemente a 0,3 a 1,5 kg/ha.

Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I se transforman de forma conocida en sí, con las sustancias de vehículo o auxiliares usuales, en  
25 las formulaciones habituales, por ejemplo en concentrados, tales como concentrados en emulsión, o en polvos en suspensión, en los que el contenido de sustancia activa oscila entre aproximadamente 10 y 95% en peso, o en polvos para espolvorear, emulsiones,

granulados, soluciones, que pueden aplicarse inmediatamente y contienen entre aproximadamente 0,01 y 20% en peso de sustancia activa.

Los concentrados se diluyen con agua hasta lograr la deseada concentración de aplicación, comprendida generalmente entre aproximadamente 0,01 y 3% en peso.

#### Ejemplos de formulación

##### 1. Polvo en suspensión

25% en peso de ácido 2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-7-propiónico

25% en peso de caolín

10% en peso de ácido silícico coloidal

9% en peso de ligninsulfonato cálcico (agente dispersante)

1% de peso de tetrapropilbenzenosulfonato sódico (agente humectante).

Los componentes se muelen y, para su aplicación el agente se suspende en agua de manera que se obtiene concentración de una sustancia activa de aproximadamente 0,01 a 3% .

##### 2. Agente para espolvorear

1% en peso de 2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-7-propiona

---

to sódico

98% en peso de talco

1% en peso de metilcelulosa

Los componentes se muelen homogéneamente para preparar el agente para espolvorear.

### 3. Concentrado en emulsión

20% en peso de éter etílico de ácido 2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-propiónico o el correspondiente éster metoxietílico o éster metílico

70% en peso de una mezcla líquida de disolventes a base de hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición (Shellsol A)

6,5% en peso de Tensiofix AS (emulgente)

3,5% en peso de Tensiofix DS (emulgente)

A partir de los componentes se prepara de forma habitual un concentrado en emulsión.

Para algunos fines de aplicación puede ser conveniente añadir otros herbicidas a los compuestos según la invención. Ejemplos de tales herbicidas, que pueden añadirse para obtener otras ventajas y efectos, son los siguientes:

Acido 2,3,6-triclorobenzoico y sus sales

Acido 2,3,5,6-tetraclorobenzoico y sus sales

Acido 2-metoxi-3,5,6-triclorobenzoico y sus sales

Acido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico y sus sales

Acido 2-metil-3,6-diclorobenzoico y sus sales

Acido 2,3-dicloro-6-metilbenzoico y sus sales

Acido 2,4-diclorofenoxiacético y sus sales y ésteres

Acido 2,4,5-triclorofenoxiacético y sus sales y ésteres

Acido 2-metil-4-clorofenoxiacético y sus sales y ésteres

Acido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-propiónico y sus sales y ésteres

Acido 2-(2,4-diclorofenoxi)-butírico y sus sales y ésteres

Acido 4-(2-metil-4-clorofenoxi)-butírico y sus sales y ésteres

Acido 2,3,6-triclorofenilacético y sus sales

Acido 3,6-endoxohexahidroftálico

2,3,5,6-tetraclorotereftalato dimetilico

Acido tricloroacético y sus sales

Acido 2,2-dicloropropiónico y sus sales

Acido 2,3-dicloroisobutírico y sus sales

N,N-di-(n-propil)-tiolcarbamato etílico

N,N-di-(n-propil)-tiolcarbamato propílico

N-etil-N-(n-butil)-tiolcarbamato etílico

N-etil-N-(n-butil)-tiolcarbamato propílico

N,N-dietilditiocarbamato 2-cloroalílico

Sales de ácido N-metilditiocarbámico

Hexahidro-1H-azepin-1-carbotioato S-etílico

N,N-dietiltiocarbamato S-4-clorobencílico

N-fenilcarbamato isopropílico

N-(meta-clorofenil)-carbamato isopropílico

N-(meta-clorofenil)-carbamato 4-cloro-2-butílico

N-(3,4-diclorofenil)-carbamato metílico

Sulfanililcarbamato metílico

Dinitro-orto-(sec.-butil)-fenol y sus sales

## Pentaclorofenol y sus sales

- 3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilurea
- 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea
- 3-fenil-1,1-dimetilurea
- 3-(3,4-diclorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetilurea
- 3-(4-clorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetilurea
- 3-(3,4-diclorofenil)-1-n-butil-1-metilurea
- 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea
- 3-(4-clorofenil)-1-metoxi-1-metilurea
- 3-(3,4-diclorofenil)-1,1,3-trimetilurea
- 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dietilurea
- 1-(2-metilciclohexil)-3-fenilurea
- 1-(5-ter.-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetilurea
- 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea
- 3-(3-cloro-4-metoxifenil)-1,1-dimetilurea
- Dicloralurea
- 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina
- 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina
- 2-cloro-4,6-bis-(metoxipropilamino)-s-triazina
- 2-metoxi-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina
- 2-metilmercapto-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina
- 2-metilmercapto-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina
- 2-metilmercapto-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina
- 2-cloro-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina
- 2-metoxi-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina
- 2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina
- 2-metilmercapto-4-(2-metoxietilamino)-6-isopropilamino-s-triazina
- 2-(4-cloro-6-etilamino-s-triazin-s-il)-amino-2-metil-pro

pionitrilo

4-amino-6-ter.-butil-3-metil-1,2,4-triazin-5(4H)-ona

3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-s-triazin-2,4-(1H,3H)-  
-diona

3-metil-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5(4H)-ona

2,4-dicloro-4'-nitrodifeniléter

2,4,6-tricloro-4'-nitrodifeniléter

2,4-dicloro-6-fluor-4'-nitrodifeniléter

3-metil-4'-nitrodifeniléter

3,5-dimetil-4'-nitrodifeniléter

2,4'-dinitro-4-trifluorometildifeniléter

2,4-dicloro-3'-metoxi-4'-nitrodifeniléter

2-cloro-4-trifluorometil-4'-nitrodifeniléter

2-cloro-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-nitrodifeniléter

2-cloro-4-trifluorometil-3'-carboetoxi-4'-nitrodifeniléter

2-cloro-trifluorometil-3'-(1-carboetoxi)-etoxi-4'-nitro  
difeniléter

N-(3,4-diclorofenil)-propionamida

N-(3,4-diclorofenil)-metacrilamida

N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metilpentanamida

N-(3,4-diclorofenil)-trimetilacetamida

N-(3,4-diclorofenil)- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilvaleramida

N-isopropil-N-fenilcloroacetamida

N-n-butoximetil-N-(2,6-dietilfenil)-cloroacetamida

N-n-metoximetil-N-(2,6-dietilfenil)-cloroacetamida

5-bromo-3-s-butil-6-metiluracilo

5-bromo-3-ciclohexil-1,6-dimetiluracilo

3-ciclohexil-5,6-trimetilenuracilo

5-bromo-3-isopropil-6-metiluracilo

3-ter.-butil-5-cloro-6-metiluracilo

2,6-diclorobenzonitrilo

Difenilacetoniitrilo

3,5-dibromo-4-hidroxi-benzonitrilo

3,5-diiodo-4-hidroxi-benzonitrilo

2-cloro-N,N-dialilacetamida

Hidrazida de ácido N-(1,1-dimetil-2-propionil)-3,5-diclorobenzamido maleico

3-amino-1,2,4-triazol

Metanarsonato monosódico

Metanarsonato disódico

N,N-dimetil- $\alpha,\alpha$ -difenilacetamida

N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-trifluorometilanilina

N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-metilanilina

N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-metilsulfonilanilina

O-(2,4-diclorofenil)-O-metilisopropilfosforamidotiato

Acido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico

2,3-dicloro-1,4-naftoquinona

Disulfuro de di-(metoxitiocarbonilo)

3-isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazin(4)3H-on-2,3-dióxido

Sales de 6,7-dihidrodipiridol[1,2-a:2';1'-c]-pirazidinio

Sales de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio

3,4,5,6-tetrahidro-3,5-dimetil-2-tio-2H-1,3,5-tiadiazina

Metilsulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio

N-sec.-butil-2,6-dinitro-3,4-xilidina

N-sec.-butil-4-ter.-butil-2,6-dinitroanilina

N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dietil-2,4-dinitro-6-trifluorometil-1,3-fenilendiami

na

1,1,1-trifluoro-(4'-fenilsulfonil)-metansulfon-orto-toluidina

2-(1-naftoxi)-N,N-dietilpropionamida

2-ter.-butil-4-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)-1,3,4-oxadiazolin-5-ona

4-cloro-5-metilamino-2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -trifluoro-meta-tolil)<sub>3</sub>(2H)-piridazinona

N-ciclopropilmetil- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -trifluoro-2,6-dinitro-N-propil-para-toluidina

N-fosfonometilglicina

También se pueden combinar reguladores del crecimiento con los herbicidas según la invención, por ejemplo:

hidrazida de ácido maleico y sus sales

ácido 9-hidroxifluoren-9-carboxílico, sus sales y ésteres

ácido 2-cloro-9-hidroxifluoren-9-carboxílico, sus sales y ésteres

ácido 1-(4-clorofenil)-1,2-dihidro-4,6-dimetil-2-oxonicotínico y sus sales

4-metil-3-(trifluorometilsulfonil)-amido-acetanilida

2,4-dimetil-5-(trifluorometilsulfonil)-amido-acetanilida.

Si se utilizan mezclas de herbicidas, en ese caso las cantidades relativas en las que éstos se emplean, dependen de los cultivos de plantas útiles que se han de tratar, así como del tipo de las malas hierbas que se han de combatir.

Se puede lograr una ampliación de las posibilidades de utilización de los herbicidas y combinaciones de

herbicidas según la invención mediante la adición de las sustancias, que no perjudican esencialmente el efecto deseado, pero aumentan la compatibilidad con las plantas útiles ("antídotos").

Para herbicidas que sirven especialmente para combatir a malas hierbas latifoliadas (de hoja ancha), se ha propuesto para mejorar la selectividad, la adición de determinadas amidas de ácidos carboxílicos como antídotos. Así en la DT-OS 22 18 097 han sido descritas amidas de ácidos carboxílicos como antídotos para una serie de tiocarbamatos, acetanilidas, triazinas y ácido 2,4-dicloro fenoxiacético herbicidas. Según la DT-OS 24 02 983 son adecuados antídotos del mismo tipo para mejorar la selectividad de cloroacetanilidas herbicidas. Otro grupo de antídotos a base de alcansulfonatos ha sido descrito en la DT-OS 21 41 586 para la protección de cereales en el caso de aplicarse tiocarbamatos y triazinas herbicidas. Otro grupo de antídotos, que pueden utilizarse juntamente con herbicidas a base de tiocarbamatos, se deriva de la 2,3-dibromopropionamida.

Como se ha hallado, los antídotos conocidos son también adecuados sorprendentemente para mejorar la selectividad de los agentes herbicidas de la fórmula I.

~~Por esta razón, otro objeto de la invención es un procedimiento para combatir selectivamente malas hierbas, especialmente en maíz, arroz, trigo y otros cereales, que se caracteriza por el hecho de que se aplica un herbicida de la fórmula I, eventualmente mezclado con herbicidas conocidos juntamente con un antídoto,~~  
a) de la fórmula

La aplicación tiene lugar en la forma usual para  
antídotos, es decir puede tener lugar simultáneamente con  
el herbicida, aplicándose el herbicida y el antídoto en  
forma de formulaciones comunes o de caldos para rociar pre-  
parados con ellos. La sustancia activa y el antídoto pue-  
den aplicarse no obstante en forma de una mezcla de depósi-  
to. También es posible la aplicación por separado, siendo  
posible especialmente el tratamiento de la superficie de  
cultivo, antes de la siembra o después de la siembra, con  
el antídoto y a continuación con el herbicida. La aplica-  
ción puede tener lugar finalmente también aplicando prime-  
ramente el herbicida y poco después el antídoto.

Los herbicidas se aplican en la misma cantidad  
de utilización que se propone para la aplicación sin anti-  
doto.

Sin embargo, la compatibilidad mejorada por la  
adición del antídoto permite utilizar cantidades de aplica-  
ción superiores a las habituales. Esto puede ser ventajoso  
cuando con la mayor cantidad de aplicación se abarcan tam-  
bién las plantas indeseadas, que no podrían combatirse su-  
ficientemente en caso contrario;  
o si en condiciones que son muy desfavorables para la apli-  
cación de los herbicidas, se ha de alcanzar un efecto más  
completo o más seguro.

La proporción en peso entre el antídoto y la sus-  
tancia activa herbicida es de 1 : 10 y 10 : 1, preferente-  
mente de 1 : 6 a 2 : 1, especialmente de 1 : 4 a 1 : 1.

La formulación de sustancia activa y antídoto  
tiene lugar en la forma habitual para herbicidas con sus-  
tancias auxiliares y de vehículo usuales, por ejemplo en

forma de polvos en suspensión, concentrados en emulsión, granulados, agentes para espolvorear.

#### Descripción del ensayo

5 1. Método. Maíz, especie "Harrach" se siembra en tiestos de plástico de 12 cm de diámetro en tierra de cultivo de jardinería y recibe como capa de cubrición arena pura.

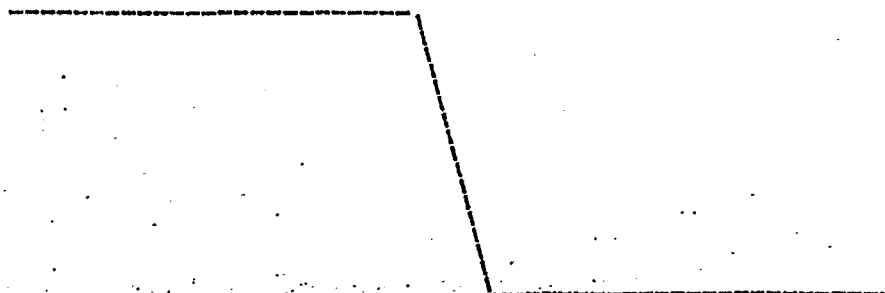
10 Inmediatamente después de la siembra se aplican los preparados experimentales o las mezclas de depósito de los herbicidas con antídoto en una serie de dosificación y con mezclas en proporciones variables con un aparato rociador de laboratorio en 1.200 l/ha de agua. Colocación en el invernadero a 23°C durante el día y a 18°C ± 2°C durante la noche.

15 Después de que el maíz ha alcanzado en el testigo no tratado una altura de 15 cm, se cortan las plantas y se pesan. El peso en fresco es el criterio o la escala para valorar el efecto herbicida y se expresa en % del testigo. Las curvas de efecto - dosis permiten el establecimiento de la dosis efectiva (DE 10-50)

20

2. Con respecto a los resultados. véase la tabla: Dosificación límite de la compatibilidad de los preparados experimentales y combinaciones, en maíz en kg/ha de sustancia activa. Resultado de 2 ensayos.

25



	Herbicida	Antídoto	Proporción	Ensayo 1	Ensayo 2	
				Dosificación límite		
				DE 30	ED 50	
5	I			0,2	0,4	
	I	+	A	1 : 1	0,9	-
	I	+	A	1 : 0,25	0,9	2,0
	II			0,3	0,3	
	II	+	A	1 : 1	-	3,0
10	II	+	A	1 : 0,5	1,2	3,0

I: Acido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico

II: Ester metílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-  
-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico

15 A: N,N-dialildicloroacetamida

Mediante la adición del antídoto A se eleva en 3 a 10 veces la dosificación límite compatible de los herbicidas.

#### Ejemplo 1

20 Ester etílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -  
-propiónico

a) Una solución de 23 g (1 mol) de sodio en 400 ml de metanol se mezcla a la temperatura ambiente con 108 g (1 mol) de 4-metil-fenol: La solución resultante se hace reaccionar durante 2 horas a la temperatura de ebullición y se separa el disolvente mediante destilación en el vacío, de trompa de agua. El residuo se suspendió con aproximadamente 400 ml de tolueno, se filtró y se concentró por evaporación en vacío. La solución de la sal sódica obtenida de esta manera en 800 ml de tetrahidrofurano se mezcla en el

espacio de 30 minutos con agitación con 181 g (1 mol) de éster etílico del ácido 2-bromo-propiónico. La mezcla se calienta durante 6 horas a reflujo y se filtra con succión a la temperatura ambiente a través de tierra de infusorios.

5 Después de lavar con tetrahidrofurano, secar sobre sulfato sódico y concentrar por evaporación en vacío de trompa de agua, quedan 248 g de aceite de color pardo claro, éste se destila sobre una columna en vacío de bomba de aceite.

10 Rendimiento: 201,5 G (96% de la teoría); punto de ebullición: 78-82°C/0,11 Torr.

b) 20,8 g (0,1 moles) de éster etílico de ácido 2-(metilfenoxi)-propiónico se disuelven en 60 ml de cloroformo y se calientan a ebullición. A esta solución se añade en el espacio de 2 horas una solución de 6,8 ml (0,125 moles)

15 de bromo en 20 ml de cloroformo. En este caso se irradia con una lámpara de 200 wattios y se agita intensamente. La velocidad de la adición de bromo se regula de manera que la solución de reacción permanezca casi incolora. Se hace reaccionar durante 1 hora a la temperatura de ebullición

20 y se enfría a la temperatura ambiente. La solución enfriada se lava con hielo/agua, a continuación con una solución fría de bicarbonato sódico y una vez más con hielo/agua. Después del secado y de la concentración por evaporación quedan 31,5 g de aceite de un color pardo claro, que se

25 fracciona sobre una columna en el vacío de bomba de aceite.

Rendimiento: 71% de la teoría; punto de fusión 117-124°C/0,14 Torr.

La bromación puede tener lugar asimismo de la forma siguiente.

c) 17 g (0,08 moles) de éster etílico de ácido 2-(4-metilfenoxi)-propiónico y 0,2 g de 2,2'-azo-bis-(2-metilpropió nitrilo) se disuelven en 100 ml de cloroformo y se calien tan a ebullición. A esta solución se añade en el espacio  
5 de 45 minutos la mitad de una solución compuesta por 5,4 ml de bromo en 20 ml de cloroformo. A continuación se enfría hasta aproximadamente 40°C, se añaden una vez más 0,2 g de catalizador y a la temperatura de ebullición a conti  
10 nuación el resto de la solución de bromo. Se hace reaccio nar durante 2 horas a la temperatura de ebullición y se en fría a la temperatura ambiente. La solución de color rojo pardo se extrae con agitación tres veces con 100 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico, se extrae con agi  
15 tación dos veces, cada vez con 50 ml de cloruro de meti leno, la solución de bicarbonato sódico, y los extractos orgánicos reunidos se secan sobre sulfato sódico. El disol vente se separa mediante destilación en el vacío de trompa de agua y el residuo líquido de concentración por evapora  
20 ción se fracciona en el vacío de bomba de aceite.

Rendimiento: 70% de la teoría; punto de ebullición 128-134°C/0,2 Torr.

d) Una solución de 2,3 g (0,1 moles) de sodio en 100 ml de etanol se mezcla a la temperatura ambiente con 12,8 g (0,1 moles) de 4-clorofenol. Se hace reaccionar la solu  
25 ción obtenida a la temperatura de ebullición y después de enfriar a la temperatura ambiente se añade con buena agi tación una solución de 28,7 g (0,1 moles) de éster etílico de ácido 2-(4-bromometilfenoxi)-propiónico en 20 ml de eta nol. La mezcla se calienta durante algunas horas hasta ebu  
llición, se enfría a la temperatura ambiente y se filtra

con succión a través de tierra de infusorios. Después de la concentración por evaporación se suspende el residuo viscoso con 1.00 ml de éter isopropílico y se filtra con succión a través de tierra de infusorios. El producto filtrado se concentra por evaporación y el residuo se destila en el vacío de la bomba de aceite.

Rendimiento: 71% de la teoría; punto de ebullición 185-190°C/0,1 Torr.

Análogamente se obtiene el éster metílico de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico; punto de fusión 76°C.

#### Ejemplo 2

#### Acido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico

A una solución, agitada intensamente, de 300 ml de etanol y 37 g de hidróxido potásico molido se añade una solución de 42,8 g (0,128 moles) del éster etílico obtenible según el ejemplo 1 en 60 ml de etanol. Se hace reaccionar durante 30 minutos a la temperatura ambiente y durante 3 horas a la temperatura de ebullición. Después de eliminar el disolvente en vacío se recoge el residuo en 300 ml de agua y se acidifica débilmente con ácido clorhídrico diluido. El producto precipitado se filtra con succión, se lava con agua y se seca.

Rendimiento: 37,5 g (96% de la teoría); punto de fusión 155°C.

#### Ejemplo 3

#### 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propan-1-ol

2,0 g de hidruro de litio y de aluminio se mezclan con 50 ml de tetrahidrofurano absoluto. Con agitación se añade gota a gota una solución de 16,04 g (50 milimoles) de éster metílico de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-7-fenoxi-7-propiónico. Acto seguido se pone en ebullición durante 1 hora a reflujo. Se deja enfriar y se añade gota a gota una mezcla de 20 ml de tetrahidrofurano y 20 ml de agua. La papilla formada se mezcla con una cantidad suficiente de ácido clorhídrico 2 n para la disolución del hidróxido de aluminio precipitado, y el disolvente se separa mediante destilación en vacío. El residuo se recristaliza en metanol/agua.

Rendimiento: 12,1 g (83% de la teoría); punto de fusión 86°C.

15

#### Ejemplo 4

#### Ester 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-etilico de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-7-propiónico

20

2,2 g de éster metílico de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-7-propiónico, 2,4 g de 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-etanol y 0,03 g de sodio se calientan a 150 Torr durante 4 horas a aproximadamente 120-150°C. Después de enfriar se pone en ebullición con acetona, la solución en friada se filtra y se libera del disolvente en vacío. El residuo recristaliza en etanol/agua.

25

Rendimiento 1,3 g (36% de la teoría); punto de fusión 83°C.

#### Ejemplo 5

30  
28028

#### Ester n-butílico de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-7-fenoxi-7-propiónico

5 6,4 g del éster metílico, que puede obtenerse según el ejemplo 1, 50 ml de alcohol n-butílico y 0,03 g de sodio se ponen en ebullición durante 4 horas a reflujo. Después de reposar durante la noche se filtra con succión del precipitado y el producto filtrado se concentra por evaporación en vacío hasta sequedad. El residuo se re-  
cristaliza en etanol/agua.

Rendimiento 4,5 g (62% de la teoría); punto de fusión 66°C.

10

Se obtienen de forma análoga

Ester isobutílico de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fe-  
noxi7-propiónico, punto de fusión 75°C;

Ester n-amílico de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fe-  
noxi7-propiónico, punto de fusión 40°C.

15

#### Ejemplo 6

Ester etílico de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-  
-propiónico

20

Se disuelven 5 g de sodio en 4.000 ml de etanol y se añaden 2.000 g del éster metílico, que se puede obtener según el ejemplo 1. A continuación se pone en ebullición durante media hora a reflujo y después se destila sobre una columna superpuesta en una proporción de reflujo-  
-retirada de aproximadamente 10:1 de mezcla alcohólica.

25

Al cabo de 3 horas se destiló directamente el alcohol y finalmente el disolvente se eliminó totalmente en vacío. El residuo se agita a continuación a aproximadamente 40°C en 2.000 ml de tolueno y a una temperatura aproximadamente igual se separa mediante filtración de las porciones no disueltas. El producto filtrado se libera del disol-

5      -vente en vacío sobre un baño de agua en ebullición y el residuo se vierte sobre chapas. Después de su enfriamiento y trituración empieza inmediatamente la cristalización. Rendimiento: 2.015 g (96,6% de la teoría); punto de fusión 42°C.

#### Ejemplo 7

#### Ester isononílico de ácido 2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-propiónico

10                      6,1 g de ácido 2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-propiónico se disuelven en 50 ml de tetrahidrofurano absoluto disuelto y se añaden 3,2 g de 1,1'-carbonildiimidazol. La mezcla se calienta durante un breve período de tiempo, a continuación se deja reposar durante 4 horas a la temperatura ambiente y se mezcla con 2,4 g de alcohol isopropílico. La mezcla se pone en ebullición durante 1 hora a reflujo, a continuación se concentra en vacío en el evaporador rotatorio hasta dejar un residuo y el residuo oleoso recristaliza en etanol/agua.

15                      Rendimiento: 4,5 g (65% de la teoría); punto de fusión 81°C

#### Ejemplo 8

#### Anida de ácido 2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-propiónico

25                      Se disuelven 6,4 g del éster metílico que puede obtenerse según el ejemplo 1 con calentamiento en 100 ml de etanol, se añaden 50 ml una solución de amoníaco acuosa concentrada y se calienta lentamente sobre un baño de agua hasta ebullición. Después de haberse formado una solución transparente, se añaden otros 20 ml de la solución

de amoníaco, hasta que se presenta un enturbiamiento, y la mezcla se pone en ebullición a reflujo durante 30 minutos. Tras el enfriamiento se filtra con succión el producto cristalizado y se lava con etanol/agua.

5 Rendimiento: 3,5 g (57% de la teoría); punto de fusión 143°C.

Se obtienen de forma análoga:

Hidrazida de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico, punto de fusión 133°C;

10 2-hidroxi-etilamida de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico, punto de fusión 111°C;

Dietanolamida de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico, punto de fusión 117°C.

15 Ejemplo 9

Dietilamida de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico

Se disuelven 6,1 g del ácido propiónico, que se puede obtener según el ejemplo 2, en 50 ml de tetrahydrofurano absoluto, se añaden 3,24 g de 1,1'-carbonildiimidazol y se calienta. Tras reposar durante 4 horas a temperatura ambiente se añaden 1,5 g de dietilamina. Se deja reposar la mezcla durante la noche, se evapora luego el disolvente en vacío en el evaporador rotatorio y se agita el residuo en caliente con tolueno. Mediante trituración, el imidazol se lleva a cristalización. Se deja reposar durante 3 horas, se filtra con succión y se elimina el disolvente en vacío. El residuo oleoso se lleva a cristalización mediante trituración con agua.

30

28028

Rendimiento: 4,5 g (62% de la teoría); punto de fusión

52°C.

En la preparación análoga de la ciclohexilamida de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico, con el tratamiento posterior a la separación por destilación del tetrahidrofurano, el residuo se recristaliza en etanol /agua. Rendimiento: 5,8 g (75% de la teoría); punto de fusión 138°C.

Ejemplo 10

10 N-butilamida de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-  
-propiónico

6,4 g del éster metílico, que puede obtenerse según el ejemplo 1, se disuelven en 60 ml de metanol y se mezclan con 6,0 g de butilamina. A continuación se calienta en un autoclave durante 4 horas a una presión de 15-16 atmósferas manométricas. Tras el enfriamiento se separa el disolvente mediante destilación en vacío y el residuo se recristaliza en etanol.

15 Rendimiento: 2,8 g (39% de la teoría); punto de fusión  
20 98°C.

Se obtiene de manera análoga la Fenilhidrazida de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico, punto de fusión 144°C.

Ejemplo 11

25 Anilida de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-  
-piónico

6,1 g del ácido que puede obtenerse según el ejemplo 2, 2,38 g de fenilisocianato y 50 ml de tolueno absoluto se reúnen y se calientan durante 3 horas a refluj.

jo. A continuación se separa el tolueno mediante destilación en vacío y el residuo se recristaliza en etanol.

Rendimiento: 3,5 g (46% de la teoría); punto de fusión 126°C.

5

Se obtienen de forma análoga:

Metilamida de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico, punto de fusión 123°C;

3-cloroanilida de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico, punto de fusión 124°C;

10

3,4-dicloroanilida de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico, punto de fusión 118°C.

#### Ejemplo 12

Ester etilmercaptoetílico de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico

15

6,4 g del éster metílico, que puede obtenerse según el ejemplo 1, y 2,12 g de 2-etilmercaptoetanol se calientan en un baño de aceite a 100°C, a continuación se añaden 0,02 g de sodio y la mezcla se calienta durante 5 horas a 150°C, reduciéndose provisionalmente la presión a alrededor de 150 Torr. El producto de reacción se aísla como aceite.

20

Rendimiento: 6,0 g (76% de la teoría).

#### Ejemplo 13

25

Ester tiooctílico de ácido 2-4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi7-propiónico

Se hacen reaccionar 6,1 g del ácido que puede obtenerse según el ejemplo 2, en 50 ml de tetrahidrofurano con 3,24 g de 1,1'-carbonildiimidazol con calentamiento y

se dejan reposar durante 4 horas a temperatura ambiente. A continuación se añaden 2,92 g de octilmercaptano y la mezcla se pone en ebullición durante 1 hora a reflujo. Tras la separación del disolvente por medio de destilación se extrae por agitación en caliente con etanol/agua. El aceite separado se seca en vacío.

Rendimiento: 5,5 g (63% de la teoría).

#### Ejemplo 14

#### Acido 2- $\sqrt{4}$ -(clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propionhidroxámico

1,4 g de clorhidrato de hidroxilamina, disueltos en 30 ml de metanol, se mezclan con 20 ml de una solución 1 n de metilato sódico y se ponen durante alrededor de 5 minutos en un baño de hielo. A continuación se filtra con succión el cloruro sódico y el producto filtrado se añade a una solución de 6,4 g del éster metílico, obtenible según el ejemplo 1, en 30 ml de metano. La mezcla se agita a fondo y de nuevo se mezcla con 20 ml de una solución 1 n de metilato sódico. Se deja reposar durante la noche, se concentra en vacío hasta aproximadamente 10 ml, se recoge en agua y se acidifica con ácido clorhídrico 2 n. El producto de reacción separado se filtra con succión.

Rendimiento: 4,8 g (75% de la teoría); punto de fusión 142°C.

#### Ejemplo 15

#### Ester metílico de ácido 2- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenoximetil)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propionhidroxámico

El ácido hidroxámico obtenido según el ejemplo 16 se hace reaccionar con adición de lejía potásica, con

sulfato de dimetilo a la temperatura ambiente. El compuesto del título resultante en este caso se recristaliza en tolueno.

Rendimiento: 68% de la teoría; punto de fusión 114-115°C.

5

Ejemplo 16

Ester metílico de ácido 2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-  
-propiónico

10

6,1 g de ácido 2-[4-(4-clorofenoximetil)-fenoxi]-  
-propiónico se disuelven en una solución de 0,96 g de hidróxido sódico en 30 ml de agua. La solución se mezcla con 3,02 g de sulfato de dimetilo. Al cabo de 10 minutos se incorporan con agitación 0,5 g de bicarbonato sódico. Se agita durante 6 horas a la temperatura ambiente, se deja reposar durante la noche y se filtra con succión. El residuo se agita en caliente después de su secado con tolueno y se filtra después del enfriamiento. El producto filtrado se libera del disolvente en vacío. El residuo oleoso cristaliza después del enfriamiento. Rendimiento 3,5 g (55% de la teoría); punto de fusión 76°C.

15

20

Correspondientemente a los ejemplos anteriores, se obtienen los compuestos de las tablas siguientes:

25

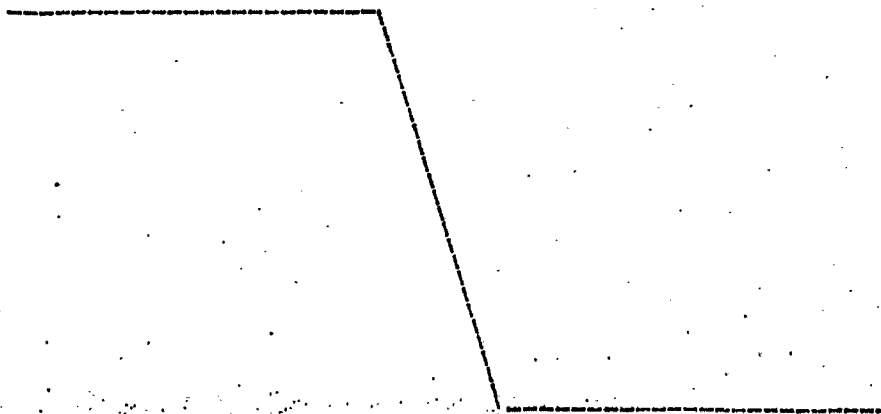


Tabla 1

Compuestos de la fórmula I ( $R_1:Cl; R_2:H$ )


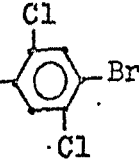







5	No	$R_3$	Punto de fusión (°C)
	1	$CO-O-CH_2-$ 	86
10	2	$CO-O-CH_2-CH_2-O-$ 	99-100
	3	$CO-O-CH_2-CH_2-O-CO-CH(CH_3)-O-$  $-CH_2-O-$  $-Cl$	aceite
15	4	$CO-O-$ 	72
	5	$CO-O-C_8H_{17}$	aceite
	6	$CO-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$	aceite
20	7	$CO-O-(CH_2)_3-O-CO-CH(CH_3)-O-$  $-CH_2-O-$  $-Cl$	aceite
25	8	$CO-O-(CH_2)_6-O-CO-CH(CH_3)-O-$  $-CH_2-O-$  $-Cl$	aceite

Tabla 2

Compuestos de la fórmula I ( $R_1:Cl$ ;  $R_2:H$ )

No	$R_3$	Punto de fusión (°C)	
5			
1	$\text{CO}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	65	
2	$\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	41	
10	3	$\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	58
4	$\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	68	
15	5	$\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	84
6	$\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	101	
20	7	$\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	71
8	$\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	41	
9	$\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	96	
25	10	$\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Aceite
11	$\text{CO}-\text{O}-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$	104	

Tabla 2 (continuación)

Compuestos de la fórmula I (R<sub>1</sub>:Cl; R<sub>2</sub>:H)

5	Nº	R <sub>3</sub>	Punto de fusión (°C)
	12	CO -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	68
	13	CO -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	73
10	14	CO-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77
	15	CO-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	54
	16	CO-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	53

15

Tabla 3

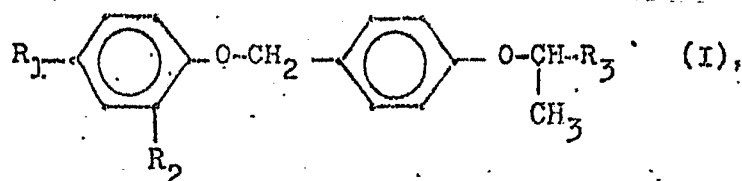
Compuestos de la fórmula I (R<sub>1</sub>:Cl; R<sub>2</sub>: H)

20	Nº	R <sub>3</sub>	Punto de fusión (°C)
	1	CO -NH-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	98
	2	CO -N(CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	aceite
	3	CO-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	58
25	4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CO -NH-C-C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	127
	5	CO -NH-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	114
30 28028	6	$\text{CO -NH} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \quad \text{ } \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	182

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de derivados del ácido fenoximetil-fenoxi-propiónico que tienen propiedades herbicidas y que responden a la fórmula



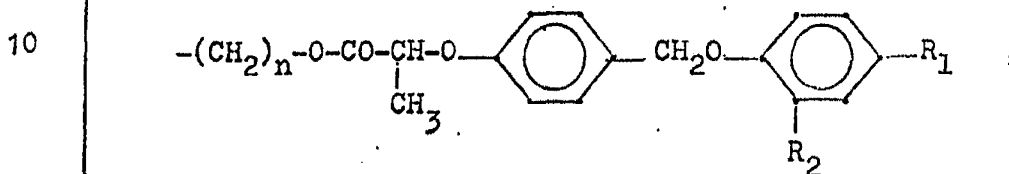
15

20

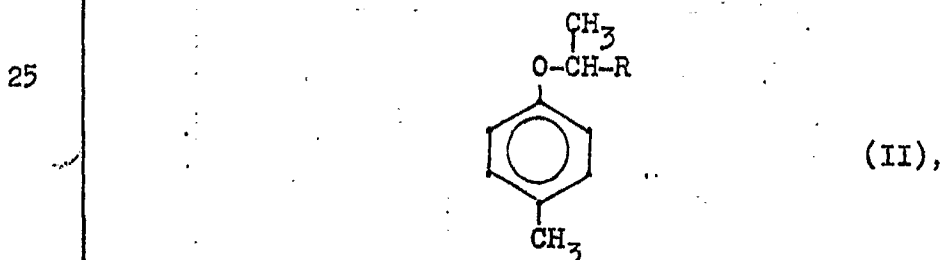
25

en la que  $R_1$  significa hidrógeno, cloro o flúor;  $R_2$  significa hidrógeno, cloro o flúor;  $R_3$  significa  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}$ ,  $-\text{COR}_4$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONHR}_5$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOCat}$ ,  $-\text{COOR}_6$ ,  $\text{CONR}_7\text{R}_8$  ó  $-\text{CO-SR}_9$ ; Cat significa un equivalente de un catión inorgánico u orgánico;  $R_4$  significa hidrógeno o un radical alcohilo de cadena recta o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono;  $R_5$  significa un radical alcoholodde cadena recta o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, el radical fenilo o un radical fenilo sustituido con halógeno;  $R_6$  significa un radical alcohilo de cadena recta o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido también con cloro, hidroxilo, alcoxi inferior, alcoxi inferior-alcoxi

inferior, alcoholito inferior, amino, monoalcoholamino inferior, dialcoholamino inferior, aliloxi o fenoxi; fenilo, bencilo, monoclorobencilo, diclorobencilo, ciclohexilo, 1-etinilciclohexilo, alquenilo inferior, alquinilo inferior, - N=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2-(2,4,5-tricloro-fenoxi)-etilo, 2-(4-bromo-2,5-diclorofenoxi)-etilo o un radical de la fórmula



15 R<sub>7</sub> significa hidrógeno, alcoholito inferior, hidroxialcoholito inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior, fenilo sustituido eventualmente con cloro, hidroxilo, amino, fenilamino, tiazolilo; R<sub>8</sub> significa hidrógeno, alcoholito inferior, alquenilo inferior o hidroxialcoholito inferior; R<sub>9</sub> significa hidrógeno o un radical alcoholito con 1 a 10 átomos de carbono y n significa un número entero de 2 a 6, caracterizado porque se transforma un compuesto de la fórmula

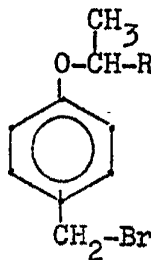


30  
28028

en la que R representa R<sub>3</sub> o un radical alcóxicarbonilo,

ariloxycarbonilo, aralcoholoxycarbonilo, alcoholitiocear  
bonilo, carbamoilo, hidroximetilo o aciloximetilo no in-  
cluido en el radical  $R_3$ , mediante bromación con bromo/luz  
o bromo/catalizador en un compuesto de la fórmula

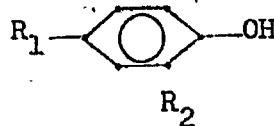
5



(III)

10

y se hace reaccionar el compuesto III con un fenol de la  
fórmula

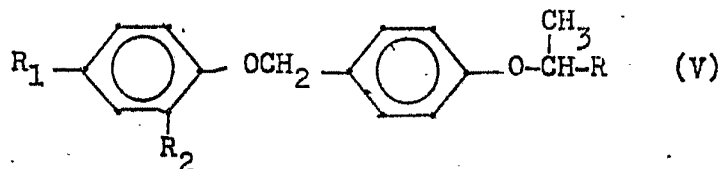


(IV)

15

en la que  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado anteriormente ci-  
tado, en presencia de un agente fijador de ácidos o un  
fenolato correspondiente, preferentemente un fenolato de  
metal alcalino, y eventualmente en el compuesto obtenido

20



(V)

25

se transforma el grupo R según procedimientos usuales en  
 $R_3$  o en otro grupo  $R_3$ .

30  
28028

2ª.- Procedimiento para la preparación de de-

rivados del ácido fenoximetil-fenoxi-propiónico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

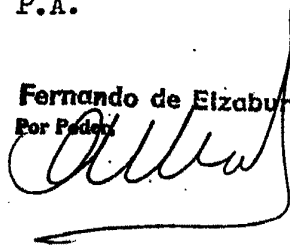
Esta Memoria consta de cuarente hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 26. OCT. 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poderes



10

15

20

25

30

MRS

POOR  
QUALITY