

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

BOP1: 16-4-80

ES	11	NUMERO	AI
	21	468.113	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		21.3.78	

16 ABR. 1980

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con la Ley de Patentes de Invenciones de 1960 y su Reglamento de 1961, en virtud de la memoria de la invención.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		52/86636/77	21.7.77		JAPON
MICROFILMADO					
MICROFICHAS					

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

64	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS 4-(5-FLUORMETIL-2-PIRIDILOXI) FENOXIÁLCANOCARBOXILICOS"

71	SOLICITANTE (S)
	ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	No. 3-11, Edobori 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka JAPON
72	INVENTOR (ES)
	Ryuzo Nishiyama; Takahiro Haga y Hobuyuki Sakashita
73	TITULAR (ES)
74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOBURU

BAD ORIGINAL

1 Esta invención se refiere a nuevos ácidos 4-(5-fluorme
til-2-piridiloxi)fenoxialcanocarboxílicos y a sus derivados
útiles como herbicidas en agricultura y horticultura, a
composiciones herbicidas que los contienen y a un método de
5 control de las malas hierbas utilizando dichos compuestos.

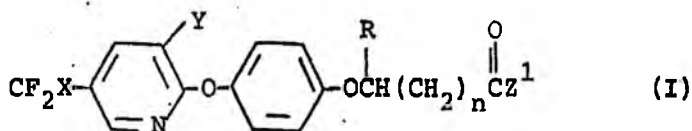
 En los últimos años, se han puesto a punto y se han
utilizado en la práctica diversos herbicidas. Estos herbici-
das han contribuído a ahorrar mano de obra y aumentar la
producción agrícola. Sin embargo, todavía hay lugar a mejoras
10 y son convenientes nuevos productos químicos con menores efec-
tos sobre las plantas cultivadas útiles pero con intensa
acción herbicida sobre las plantas indeseables y que resul-
tan muy seguros en cuanto a la contaminación ambiental. Por
ejemplo, los ácidos fenoxialcanocarboxílicos, de los que es
15 representativo el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, que es co-
nocido desde hace mucho tiempo, presentan un gran efecto de
control sobre las malas hierbas de hoja ancha y todavía en-
cuentra gran aplicación. Sin embargo, como los ácidos fenoxi-
alcanocarboxílicos ejercen sólo una ligera actividad sobre
20 las malas hierbas gramíneas, que son las principales malas
hierbas nocivas, y son fitotóxicos para las plantas de hoja
ancha entre las que se encuentran muchos cultivos y árboles
cultivados, estos productos químicos son de aplicación li-
mitada.

25 Además, en los últimos años, como los ácidos 4-fenoxi-
fenoxialcanocarboxílicos presentan una actividad de control
sobre las malas hierbas gramíneas pero no son fitotóxicos
para los cultivos de hoja ancha, han sido propuestos como
herbicidas por ejemplo en la solicitud de patente alemana

30 DT-OS 2.223.894 (correspondiente a la patente estadounidense)

1 3.954.442). Otra mejora de estos tipos de compuestos her-
bidas han sido intentados en las solicitudes de patentes
alemanas DT-OS 2.433.067 y DT-OS 2.546.251 (correspondientes
a la patente estadounidense 4.046.553), pero estas mejoras
5 no son suficientes.

Esta invención proporciona ácidos 4-(5-fluormetil-2-
piridiloxi)fenoxialcanocarboxílicos y derivados de los
mismos de fórmula general (I):



15 donde X es un átomo de flúor o un átomo de cloro; Y es un
átomo de hidrógeno o un átomo de cloro; R es un átomo de hi-
drógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; n es 0 o 2 y Z¹
es un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi (C₁-C₆) donde el ra-
dical alquilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de
halógeno; un grupo alcoxi-(C₁-C₄)alcoxi(C₁-C₄); un grupo
alquenoil(C₂-C₄)oxi; un grupo alquínil(C₂-C₄)oxi; un grupo
20 cicloalcoxi(C₃-C₆) donde el radical cicloalquilo puede es-
tar sustituido con un grupo alquilo (C₁-C₄); un grupo alco-
xi(C₁-C₄)carbonil-alcoxi(C₁-C₄); un grupo fenoxi cuyo radi-
cal alquilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de haló-
geno o un grupo alquilo (C₁-C₄); un grupo benciloxi; un
25 grupo glicidiloxi; un grupo alquil(C₁-C₄)tio; un grupo alque-
nil(C₂-C₄)tio; un grupo feniltio cuyo radical arilo puede
estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno o un grupo
alquilo(C₁-C₄); un grupo amino; un grupo alquil(C₁-C₄)amino;
un grupo alcoxi(C₁-C₄)carbonilmetilamino; un grupo hidroxi-
30 carbonilmetilamino; un grupo anilino cuyo radical arilo pue-

1 estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno; un grupo
piridin-2-ilamino; un -O-cación o un átomo de halógeno
(v.g. un átomo de cloro).

5 La invención proporciona además una composición herbi-
cida que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de por
lo menos un compuesto de la fórmula general (I) anterior y
coadyuvantes agrícolaemente aceptables.

10 También la invención proporciona un método para el
control de las malas hierbas que consiste en aplicar una can-
tidad herbicidamente eficaz de la composición herbicida antes
descrita a la maleza.

15 Los compuestos de fórmula (I) de esta invención útiles
como herbicidas (en adelante nos referiremos a ellos como
"compuestos herbicidas") son compuestos nuevos y presentan
actividad herbicida única que difiere de las actividades her-
bicidas de los tipos conocidos de compuestos herbicidas. Los
compuestos herbicidas de esta invención presentan las siguien-
tes tres características importantes:

20 (1) los compuestos de fórmula (I) presentan una inten-
sa actividad herbicida selectiva frente a las plantas gramí-
neas. Por otra parte, como los compuestos afectan a las plan-
tas de hoja ancha solo en ligero grado, especialmente a las
que se han desarrollado hasta cierto punto, pueden ser uti-
lizados con gran seguridad en los cultivos de hoja ancha o
25 en los árboles cultivados. En otras palabras, los compues-
tos de esta invención presentan una selectividad invertida
y una selectividad mucho mayor que la de los ácidos fenoxi-
alcanocarboxílicos conocidos.

30 (2) Los compuestos de fórmula (I) presentan una gran
capacidad de translocación en la estructura de la planta. El

1 compuesto es absorbido por el follaje y las raíces de la
planta y produce principalmente una descomposición de las
células meristemáticas de los nodos, que conduce a marchita
5 miento, caída y muerte de la planta. Por consiguiente, inclu-
so cuando se aplican solamente a una parte muy limitada de
la estructura de la planta, los compuestos presentan una
intensa actividad herbicida y las malas hierbas que han cre-
cido considerablemente se marchitan y se mueren debido a la
actividad de los compuestos de esta invención.

10 (3) Los compuestos de fórmula (I) presentan una exce-
lente actividad de control del rebrote frente a las malas
hierbas gramíneas perennes y seguridad sobre el algodón en
comparación con los ácidos 4-fenoxi o 4-(2-piridiloxi)-feno-
xialcanocarboxílicos conocidos. En cuanto al marchitamiento
15 y muerte de las malas hierbas gramíneas perennes que son
difíciles de controlar, los compuestos de fórmula (I) pre-
sentan una mayor capacidad de traslación que los ácidos 4-
fenoxi o 4-(2-piridiloxi)-fenoxialcanocarboxílicos y ejercen
efectos suficientes en la parte de la planta a la que son
20 trasladados para que dicha planta, incluidas sus raíces, se
marchite y muera y quede controlado el rebrote de las plan-
tas. Por consiguiente, los compuestos de fórmula (I) son
bastante útiles en la erradicación de las plantas indesea-
bles con un pequeño número de tratamientos.

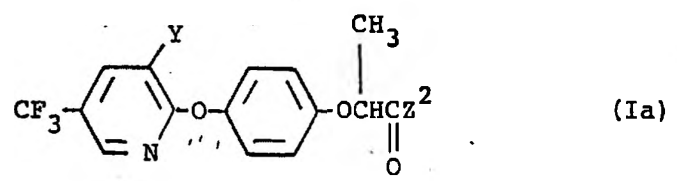
25 En la definición anterior de la fórmula (I), como
ejemplos adecuados de átomos de halógeno que pueden emplear-
se como sustituyentes en los grupos alcoxi (C_1-C_6), fenoxi,
feniltio o anilino, ilustrados como sustituyentes para Z^1 ,
citaremos el átomo de flúor, el átomo de cloro, el átomo
30 de bromo y el átomo de yodo, siendo preferido el átomo de

1
5
10
15
20
25
30

cloro. Son ejemplos adecuados de grupos alquilo (C₁-C₄) que también pueden emplearse como sustituyentes de los grupos cicloalcoxi (C₃-C₆), fenoxi o feniltio, ilustrados como sustituyentes para Z¹ en lo que antecede, el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo n-propilo, el grupo isopropilo, el grupo n-butilo, el grupo isobutilo, el grupo sec-butilo y el grupo t-butilo, siendo preferidos los grupos metilo y etilo. Son ejemplos adecuados de cationes para el grupo -O-cati3n los iones de metales alcalinos como ion sodio y ion potasio, los iones de metales alcalino-t3rreos como ion calcio y ion magnesio, el ion amonio y los iones amonio orgánicos como dimetilamonio y dietanolamonio.

Los compuestos herbicidas de fórmula (I) pueden utilizarse comercialmente como ingrediente activo en las composiciones herbicidas, como se observará en los ejemplos experimentales dados más adelante.

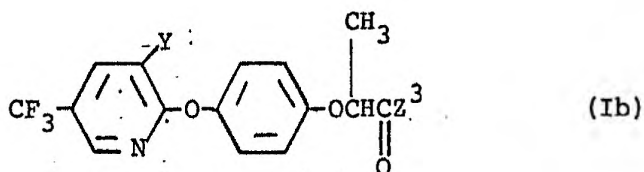
Entre los compuestos representados por la fórmula (I), se prefieren aqu3llos de fórmula general (Ia) dada a continuación:



donde Y es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro y Z² es un grupo hidroxí, un grupo alcoxi (C₁-C₄), un grupo alquénil (C₂-C₄)oxi, un grupo cicloalcoxi (C₃-C₆) o un -O-cati3n.

Los compuestos representados por la fórmula general (Ib) son especialmente preferidos:

1

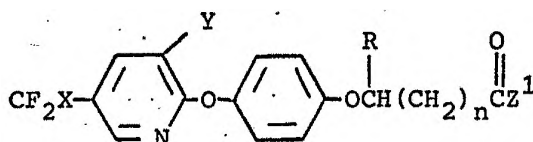


5

donde Y es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro y Z³ es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi (C₁-C₄) o un -O-cación.

A continuación damos algunos ejemplos típicos de los compuestos de fórmula (I) de esta invención.

10



15

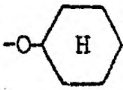
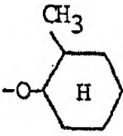
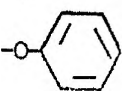
20

25

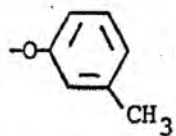
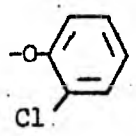
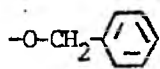
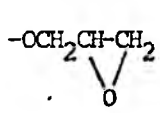
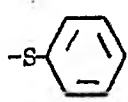
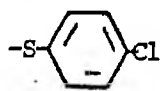
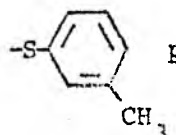
30

Compuesto n°	X	Y	R	n	Z ¹	Constante física
1	-F	-H	-H	0	-OH	p. f. 123-124°C
2	-F	-H	-CH ₃	0	-OH	p. f. 97-100°C
3	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OH	p. f. 107-109°C
4	-F	-H	-C ₂ H ₅	0	-OH	p. f. 95-97°C
5	-F	-H	-CH ₃	2	-OH	p. f. 231-235°C
6	-F	-Cl	-CH ₃	2	-OH	
7	-Cl	-Cl	-CH ₃	0	-OH	p. f. 103-106°C
8	-F	-Cl	-H	2	-OCH ₃	p. e. 189-192°C/1 mm Hg
9	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₃	p. f. 72-74°C p. e. 175-177°C/2 mm Hg
10	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OCH ₃	p. g. 67-69°C
11	-F	-H	-H	0	-OC ₂ H ₅	p. f. 55-58°C
12	-F	-H	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	p. f. 63-65°C p. e. 182-185°C/3 mm Hg
13	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	p. e. 168-170°C/1 mm Hg
14	-F	-H	-C ₂ H ₅	0	-OC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1,5042
15	-F	-H	-CH ₃	2	-OC ₂ H ₅	p. e. 150-153°C/1 mm Hg
16	-F	-Cl	-CH ₃	2	-OC ₂ H ₅	p. e. 161-164°C/1 mm Hg



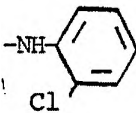
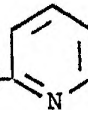
1

Compues to n°	X	Y	R	n	Z ¹	Constante física	
17	-Cl	-Cl	-CH ₃	0	-OC ₂ H ₅	p.e. 174-176°C/1 mm Hg	
18	-F	-Cl	-CH ₃	0	-O-C ₃ H ₇ (n)	p.e. 205-207°C/2 mm Hg	
5	19	-F	-Cl	-CH ₃	0	-O-C ₃ H ₇ (iso)	p.e. 164-167°C/1 mm Hg
20	-Cl	-Cl	-CH ₃	0	-O-C ₄ H ₉ (n)	p.e. 184-187°C/1 mm Hg	
21	-F	-H	-CH ₃	0	-O-C ₄ H ₉ (n)	p.e. 160-163°C/1 mm Hg	
22	-F	-Cl	-CH ₃	2	-O-C ₄ H ₉ (n)	p.e. 194-197°C/1 mm Hg	
23	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ CCl ₃	p.e. 205-208°C/3 mm Hg	
10	24	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OCH ₂ CF ₃	p.e. 159-162°C/1 mm Hg
25	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	p.e. 185-187°C/2 mm Hg	
26	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ CH=CH ₂	p.e. 198-202°C/3 mm Hg	
27	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OCH ₂ CH=CH ₂	p.e. 158-162°C/1 mm Hg	
28	-F	-Cl	-CH ₃	2	-OCH ₂ CH=CH ₂	p.e. 169-173°C/1 mm Hg	
15	29	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ C≡CH	n _D ²⁰ 1,5212
30	-Cl	-Cl	-CH ₃	0	-OCH ₂ C≡CH	p.e. 169-172°C/1 mm Hg	
31	-F	-Cl	-CH ₃	0	-OCH ₂ C≡CH	p.e. 161-163°C/1 mm Hg	
20	32	-F	-H	-CH ₃	0		p.e. 207-210°C/1 mm Hg
25	33	-F	-Cl	-CH ₃	0		p.e. 211-214°C/1 mm Hg
30	34	-F	-H	-CH ₃	0		p.e. 180-184°C/2 mm Hg

1
5
10
15
20
25
30

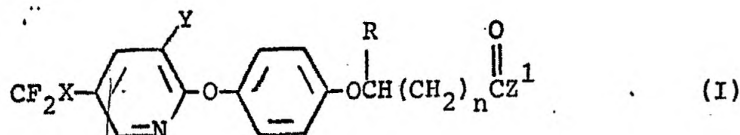
Compues to n°	X	Y	R	n	Z ¹	Constante física
35	-F	-H	-CH ₃	0		p.e. 205-209°C/2 mm Hg
36	-F	-Cl	-CH ₃	0		p.e. 211-213°C/1 mm Hg
37	-F	-H	-CH ₃	0		p.e. 187-191°C/1 mm Hg
38	-F	-H	-CH ₃	0		n _D ²⁰ 1,5220
39	-F	-Cl	-CH ₃	2	-SCH ₃	p.e. 182-185°C/1 mm Hg
40	-F	-H	-CH ₃	0	-SC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1,5435
41	-F	-Cl	-H	0	-S-C ₃ H ₇ (n)	p.e. 175-177°C/1 mm Hg
42	-F	-Cl	-H	0		p.e. 201-204°C/1 mm Hg
43	-F	-H	-CH ₃	0		p.e. 232-235°C/3 mm Hg
44	-F	-Cl	-CH ₃	0		p.e. 224-228°C/1 mm Hg

1

Compues to n°	X	Y	R	n	Z ¹	Constante física	
45	-F	-Cl	-CH ₃	0	-SCH ₂ CH=CH ₂	p.e. 165-168°C/1 mm Hg	
46	-F	-H	-CH ₃	0	-NH ₂	p.f. 163-166°C	
5	47	-F	-H	-CH ₃	0	-NH-C ₄ H ₉ (n)	p.f. 63-66°C
48	-F	-H	-CH ₃	2	-NH-C ₄ H ₉ (n)	n _D ¹⁶ 1,5110	
49	-F	-H	-CH ₃	0	-NHCH ₂ COOC ₂ H ₅	p.e. 161-166°C/2 mm Hg	
50	-F	-H	-CH ₃	0	-NHCH ₂ COOH	p.f. 87-89°C	
10	51	-F	-H	-CH ₃	0	-NH- 	p.f. 139-141°C
15	52	-F	-Cl	-CH ₃	0	-NH- 	p.f. 133-135°C
20	53	-F	-H	-CH ₃	0	-NH- 	p.f. 95-97°C
25	54	-F	-H	-CH ₃	0	-NH- 	p.e. 210-215°C/2 mm Hg
55	-F	-H	-CH ₃	0	-O ⁻ K ⁺	p.f. 45-50°C	
56	-F	-H	-CH ₃	0	-O ⁻ Na ⁺	p.f. 70-75°C	
57	-F	-Cl	-CH ₃	0	-O ⁻ Na ⁺	p.f. 100-105°C	
58	-F	-H	-CH ₃	2	-O ⁻ Na ⁺	p.f. 300°C o mayor	
59	-F	-H	-CH ₃	0	-O ⁻ NH ₄ ⁺		
60	-F	-H	-CH ₃	0	-O ⁻ NH ₂ (CH ₃) ₂ ⁺		
30	61	-F	-H	-CH ₃	0	-Cl	p.f. 54-57°C

Compuesto n°	X	Y	R	n	Z ¹	Constante física
62	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ COOC ₂ H ₅	p.e. 181-184°C/2 mm Hg
63	-F	-Cl	-CH ₃	0	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{OCHCOOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	p.e. 225-228°C/2 mm Hg.

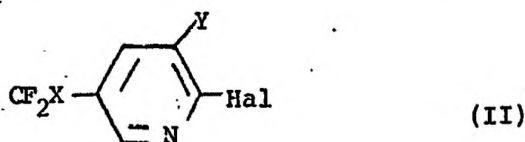
Los compuestos herbicidas de esta invención de fórmula (I):



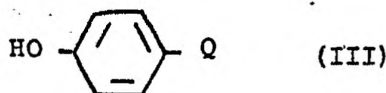
donde X, Y, R, n y Z¹ son los definidos anteriormente, pueden obtenerse por el Método A o por el Método B descritos a continuación, siendo preferido el Método A.

Método A

Primero se condensan una 2-halo-5-fluormetilpiridina de fórmula (II):



donde Hal es un átomo de halógeno y X e Y son los definidos anteriormente, y un fenol sustituido de fórmula (III):

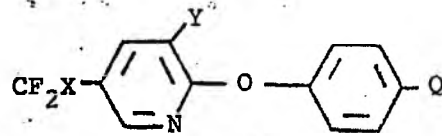


donde Q es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi (C₁-C₆) o un

grupo $\begin{matrix} \text{R} & \text{O} \\ | & || \\ -\text{OCH} & (\text{CH}_2)_n \text{CZ}^4 \end{matrix}$, donde R y n son los definidos anterior-

mente y Z⁴ es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi (C₁-C₆) o un grupo amino, por ejemplo empleando una cantidad equimolar de

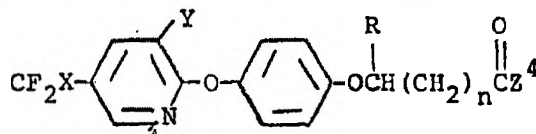
1 del compuesto de fórmula (II) y el compuesto de fórmula (III),
 en presencia de un material alcalino en una proporción de 1
 a 1,2 moles por mol de compuesto de fórmula (III), para for-
 5 mar un éter piridilfenílico sustituido de fórmula (IV):



(IV)

10 donde X, Y y Q son los definidos anteriormente. Cuando Q es

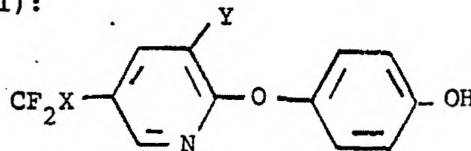
un grupo $\text{-OCH}(\text{CH}_2)_n\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CZ}^4$, se obtiene un compuesto de fórmula
 (V):



(V)

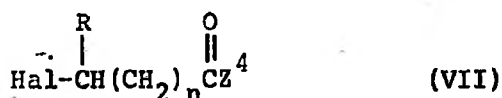
15 donde X, Y, R, n y Z⁴ son los definidos anteriormente. Si
 se desea, el producto resultante de fórmula (V) puede tra-
 tarse por un método convencional para convertir Z⁴ en Z¹
 20 y formar con ello el compuesto herbicida de fórmula (I).

Cuando Q es un grupo alcoxi(C₁-C₆) o un grupo hidroxilo, el
 éter piridil(sustituido)-p-hidroxifenílico resultante de
 fórmula (VI):



(VI)

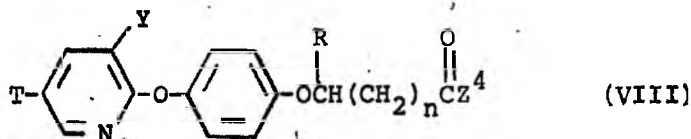
25 donde X e Y son los definidos anteriormente, y un ácido halo-
 alcanocarboxílico o un derivado del mismo de fórmula (VII):



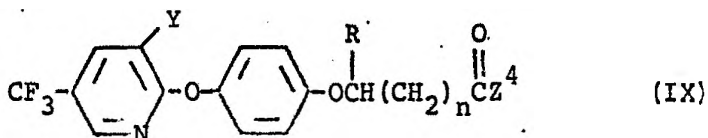
5 donde Hal, R, n y Z⁴ son los definidos anteriormente o γ -valerolactona, se condensan después utilizando por ejemplo una cantidad equimolecular del compuesto de fórmula (VI) y el compuesto de fórmula (VII) o la γ -valerolactona, en presencia de un material alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol de compuesto de fórmula (VI), con o sin desalquilación previa (es decir, eliminación del radical alquilo del grupo alcoxi (C₁-C₆)), para formar el compuesto deseado de fórmula (V) o una sal del mismo como se ha descrito anteriormente.

10 Método B

15 Se hace reaccionar yoduro de trifluormetilo con un compuesto de fórmula (VIII):



20 donde T es un átomo de bromo o un átomo de yodo e Y, R, n y Z⁴ son los definidos anteriormente, en presencia de cobre en polvo y un disolvente aprótico polar, como piridina, sulfolano, dimetilformamida o dimetilsulfóxido, a una temperatura de 100 a 200°C, durante 1 a 24 horas, para formar un compuesto de fórmula (IX):

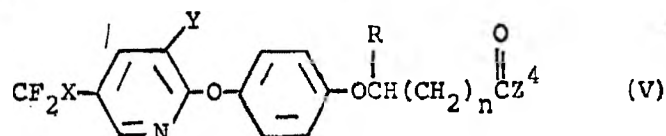


30 donde Y, R, n y Z⁴ son los definidos anteriormente. Si se desea, el sustituyente Z⁴ de la fórmula (IX) puede convertirse

1 se en Z^1 de la manera habitual para formar el compuesto her-
bida de fórmula (I).

5 Los métodos anteriores para la producción de los com-
puestos de fórmula (I) de los intermediarios aquí utilizados
se describen con más detalle a continuación.

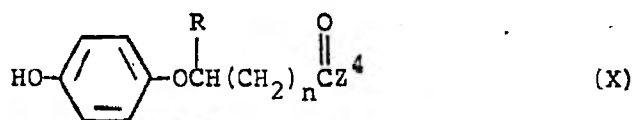
(A-1). El compuesto de fórmula (V):



15 donde X, Y, R, n y Z^4 son los definidos anteriormente, pue-
den prepararse condensando una piridina sustituida de fór-
mula (II):

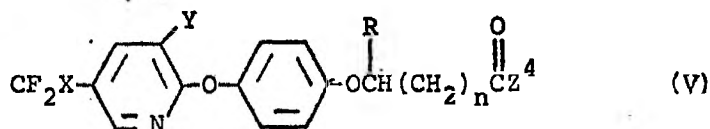


20 donde Hal, X e Y son los definidos anteriormente, con un
ácido p-hidroxifenoxialcanocarboxílico o un derivado del
mismo de fórmula (X):

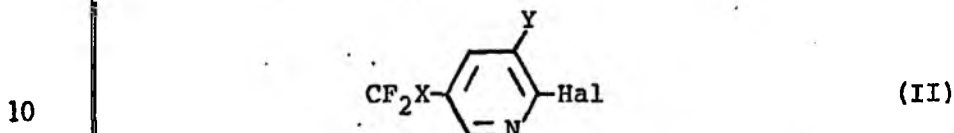


25 donde R, n y Z^4 son los definidos anteriormente, utilizándose
el compuesto de fórmula (II) en cantidad equimolecular res-
pecto al compuesto de fórmula (X), en presencia de un mate-
rial alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol de
compuesto de fórmula (X), a una temperatura de 50°C como
mínimo, preferiblemente de 70 a 180°C, preferiblemente a la
30 presión atmosférica, durante 1 a 20 horas, preferiblemente
1 a 10 horas.

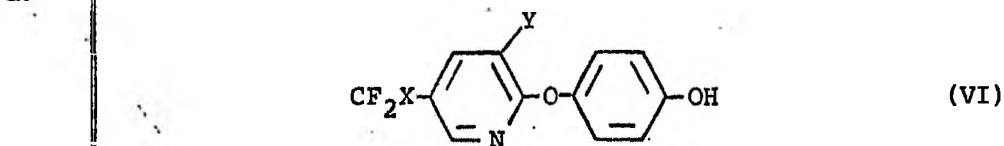
1 (A-2). El compuesto de fórmula (V):



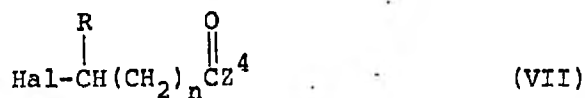
5 donde X, Y, R, n y Z⁴ son los definidos anteriormente, o una sal del mismo, puede prepararse por condensación de una piridina sustituida de fórmula (II):



10 donde Hal, X e Y son los definidos anteriormente, con hidroquinona, empleándose el compuesto de fórmula (II) en cantidades equimoleculares con respecto a la hidroquinona, en presencia de un material alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol de la hidroquinona, a una temperatura de 50°C como mínimo, preferiblemente de 70 a 180°C, en atmósfera inerte, por ejemplo de nitrógeno, durante 1 a 20 horas, para formar un éter piridil(sustituido)-p-hidroxifenílico de fórmula (VI):



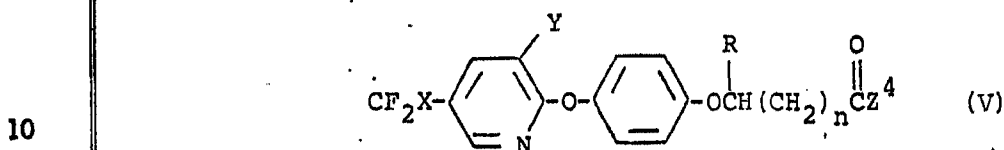
25 donde X e Y son los definidos anteriormente y después condensar el compuesto de fórmula (VI) con un ácido haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo de fórmula (VII):



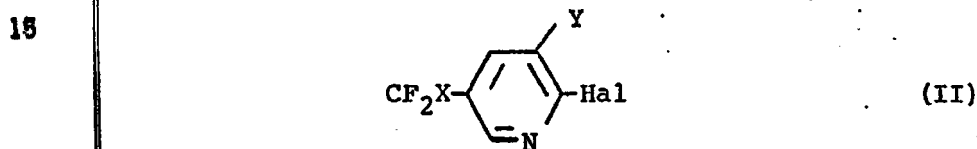
30 donde Hal, R, n y Z⁴ son los definidos anteriormente, o γ -valerolactona, empleándose el compuesto de fórmula (VI) en

1 cantidades equimoleculares con respecto al compuesto de fórmula (VII) o la γ -valerolactona, en presencia de un material alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol del compuesto de fórmula (VI), a una temperatura de 40 a 200°C y a una presión preferiblemente atmosférica, durante 0,5 a 10 horas.

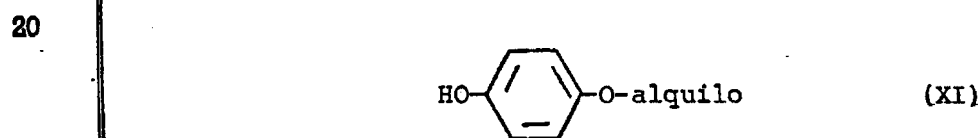
5 (A-3). El compuesto de fórmula (V):



donde X, Y, R, n y Z⁴ son los definidos anteriormente, o una sal del mismo, puede prepararse condensando una piridina sustituida de fórmula (II):



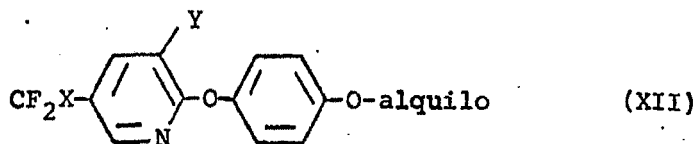
donde Hal, X e Y son los definidos anteriormente, con un éter monoalquílico de hidroquinona de fórmula (XI):



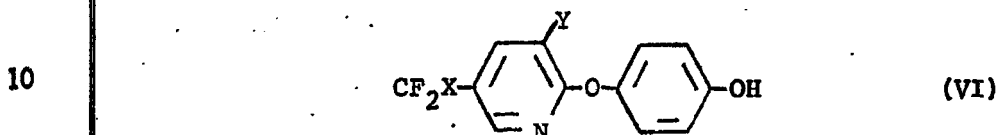
25 donde "alquilo" representa un grupo alquilo (C₁-C₆), empleándose el compuesto de fórmula (II) en cantidades equimoleculares respecto al compuesto de fórmula (XI), en presencia de un material alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol de compuesto de fórmula (XI), a una temperatura de 50°C como mínimo, preferiblemente de 70 a 180°C, a una presión preferiblemente igual a la atmosférica, durante 1 a 10 horas, preferiblemente 1 a 10 horas, para formar un éter piro-

30

1 dil(sustituído)-p-alcoxifenílico de fórmula (XII):



5 donde X, Y y "alquilo" son los definidos anteriormente, desalquilar el compuesto de fórmula (XII) para formar un éter piridil(sustituído)-p-hidroxifenílico de fórmula (VI):



10

donde X e Y son los definidos anteriormente y después condensar el compuesto de fórmula (VI) con un ácido haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo de fórmula (VII):

18



20

donde Hal, R, n y Z⁴ son los definidos anteriormente, o γ -valerolactona, empleándose el compuesto de fórmula (VI) en cantidades equimoleculares respecto al compuesto de fórmula (VII) o a la γ -valerolactona, en presencia de un material alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol de compuesto de fórmula (VI), a una temperatura de 40 a 200°C y a una presión preferiblemente igual a la atmosférica, durante 0,5 a 10 horas.

25

Como ejemplos de materiales alcalinos adecuados que pueden utilizarse en todas las reacciones de condensación antes descritas citaremos los hidróxidos de metales alcalinos como hidróxido sódico o hidróxido potásico y los carbonatos de metales alcalinos como carbonato sódico o carbonato potásico. En la primera condensación, una parte de un compuesto

30

1 adecuada es de 50°C como mínimo, preferiblemente de 70 a
180°C y el tiempo de reacción es generalmente de 1 a 20 horas,
preferiblemente 1 a 10 horas. En esta reacción puede utili-
zarse como disolvente una cetona como metiletilcetona o me-
5 tilisobutilcetona o un disolvente aprótico polar como dime-
tilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, N-metil-
pirrolidona, hexametilfosforamida o sulfolano. En la segunda
condensación, una temperatura de reacción adecuada es de
40 a 200°C y el tiempo de reacción es generalmente de 0,5
10 a 10 horas. En esta segunda condensación, puede utilizarse
como disolvente una cetona como metiletilcetona o metiliso-
butilcetona o tolueno.

En la desalquilación, el agente desalquilante se emplea
en una proporción de 1,5 a 2,0 moles por mol de compuesto
15 de fórmula (XI).

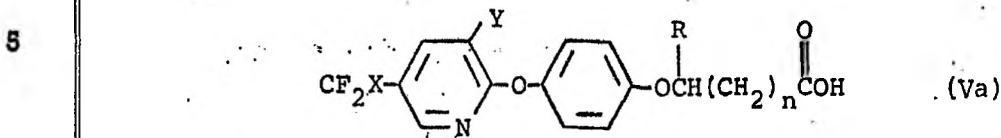
Cuando se utiliza hidrocloruro de piridina como agen-
te desalquilante en la desalquilación, la temperatura de reac-
ción es convenientemente de 50 a 250°C y todavía mejor de
130 a 200°C y la presión es preferiblemente la atmosférica,
20 siendo el tiempo de reacción de 1 a 10 horas generalmente.
Cuando se utiliza como agente desalquilante un ácido halo-
hídrico a una concentración del 40 al 60 % en peso, como
ácido bromhídrico o ácido yodhídrico, la reacción de desalqui-
lación se lleva a cabo convenientemente en presencia de un
25 ácido graso (C₁-C₄) como disolvente, tal como ácido acético
o anhídrido acético, en una proporción de 1 a 50 partes el
volumen del compuesto de fórmula (XI), durante 1 a 10 horas
y a una presión preferiblemente igual a la atmosférica a una
temperatura de 90 a 150°C.

A continuación se describen los métodos de purificación.

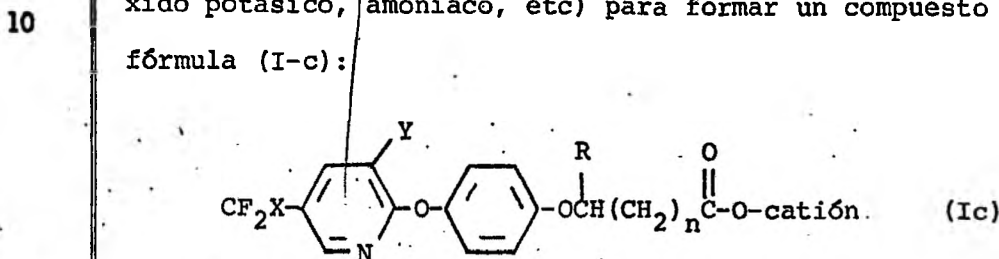
1 de Z^4 de la fórmula (V) en Z^1 de la fórmula (I):

(1) Formación de sales

Un compuesto de fórmula (Va):



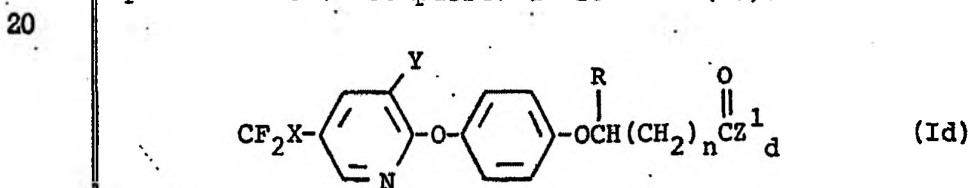
donde X, Y, R y n son los definidos anteriormente, se neutraliza con un material alcalino (v.g. hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, etc) para formar un compuesto de fórmula (I-c):



15 donde X, Y, R y n son los definidos anteriormente.

(2) Formación de haluros

Se hace reaccionar un compuesto de fórmula (Va) con un agente halogenante (v.g. SOCl_2 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , etc) para formar un compuesto de fórmula (Id):



25 donde X, Y, R y n son los definidos anteriormente y Z^1_d es un átomo de halógeno.

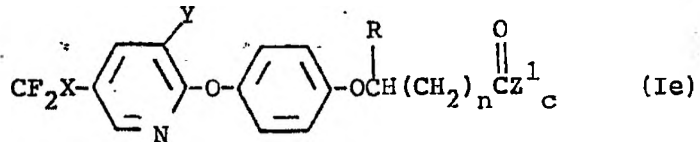
(3) Formación de amidas

Un compuesto de fórmula (V) o (Id) es aminado con una amina de fórmula Z^1_c-H (donde Z^1_c es un grupo amino, un grupo alquil (C_1-C_4) amino, un grupo alcoxi (C_1-C_4) amino, dimetilamino, un grupo hidroximetilamino, etc), para formar

1

anilino cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno o un grupo piridin-2-il-amino) para formar un compuesto de fórmula (Ie):

5



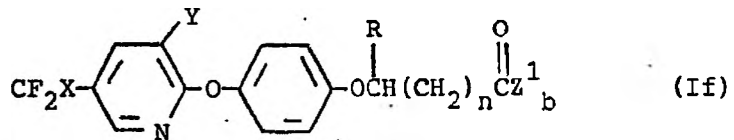
donde X, Y, R, n y Z¹_c son los definidos anteriormente.

(4) Formación de tioésteres

10

Un compuesto de fórmula (Id) se hace reaccionar con un mercaptano de fórmula Z¹_b-H (donde Z¹_b es un grupo alquil(C₁-C₄)tio, un grupo alquenil(C₂-C₄)tio o un grupo feniltio cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno o con un grupo alquilo(C₁-C₄)) para formar un compuesto de fórmula (If):

15



donde X, Y, R, n y Z¹_b son los definidos anteriormente.

20

(5) Formación de ésteres

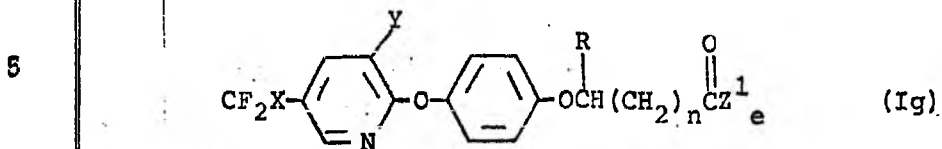
(5-1)

25

Se esterifica un compuesto de fórmula (Va) o (Id) con un alcohol de fórmula Z¹_e-H (donde Z¹_e es un grupo alcoxi(C₁-C₆) cuyo radical alquilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, un grupo alcoxi(C₁-C₄)alcoxi(C₁-C₄); un grupo alquenil(C₂-C₄)oxi; un grupo alquínil(C₂-C₄)oxi; un grupo cicloalcoxi(C₃-C₆) cuyo radical cicloalquilo puede estar sustituido con un grupo alquilo(C₁-C₄) o con un grupo alcoxi(C₁-C₄)alcoxi(C₁-C₄); un grupo feniltio cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno o un grupo piridin-2-il-amino)

30

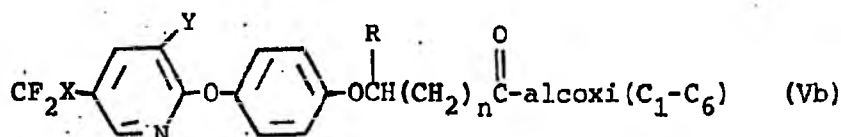
1 geno o con un grupo alquilo (C₁-C₄); un grupo benciloxi o
un grupo glicidiloxi) para formar un compuesto de fórmula
(Ig):



donde X, Y, R, n y Z¹_e son los definidos anteriormente.

(5-2)

10 Un compuesto de fórmula (Vb):

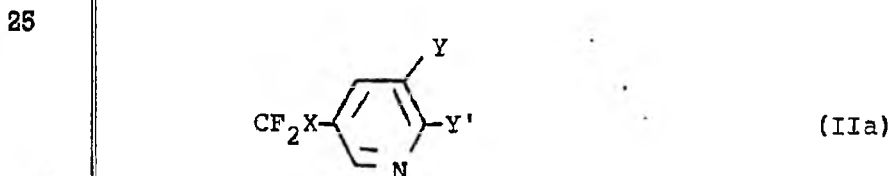


15 donde X, Y, R y n son los definidos anteriormente, se somete
a intercambio de éster con un alcohol de fórmula Z¹_e-H como
el descrito anteriormente, en presencia de un catalizador
ácido de Lewis (v.g. BF₃, etc) para formar un compuesto de
fórmula (Ig).

(6) Formación de ácidos

20 Un compuesto de fórmula (Vb) se hidroliza (por ejemplo
con un ácido apropiado de un material alcalino adecuado) pa-
ra formar un compuesto de fórmula (Va).

Entre los compuestos de partida representados por la
fórmula (II), un compuesto de fórmula (IIa):

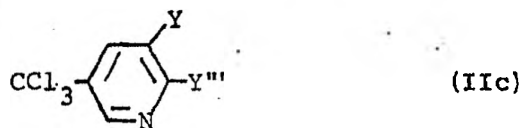


30 donde Y es el definido anteriormente e Y' es un átomo de
flúor o un átomo de cloro, se obtiene, por ejemplo, el
compuesto de fórmula:

1 La 2-amino-5-metilpiridina {descrita por ejemplo en
5 Chemical Abstracts, vol. 43, 7050i (1949)} se diazota con
o sin halogenación previa para formar un compuesto de fórmula (IIb):



10 donde Y'' es un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un
átomo de bromo e Y''' es un átomo de halógeno, prefiriéndose
un átomo de flúor, cloro o bromo. El compuesto de fórmula
(IIb) se somete después a cloración bajo luz ultravioleta
para formar un compuesto de fórmula (IIc):



20 donde Y e Y''' son los definidos anteriormente, que después
se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno a una temperatura de 0 a 50°C o con un fluoruro metálico como trifluoruro de antimonio, a una temperatura de 100 a 250°C, para formar el compuesto de fórmula (IIa) anterior.

25 Los otros materiales de partida, es decir, hidroquinona, un éter monoalquílico de hidroquinona de fórmula (XI), un ácido p-hidroxifenoxialcanocarboxílico de fórmula (X) o un derivado del mismo, un ácido haloalcanocarboxílico de fórmula (VII) o un derivado del mismo y un compuesto de fórmula (VIII), están descritos por ejemplo en la patente estadounidense 4.046.553. Además, el yoduro de trifluorometilo que

30 también se refiere en la presente descripción, se describe en esta invención en la forma de un derivado de la hidroquinona.

1 vol. 9, pág. 358.

5 A continuación se dan algunos ejemplos específicos de preparación de los compuestos herbicidas de esta invención. Salvo indicación en contrario, todas las partes, porcentajes relaciones y similares son en peso.

EJEMPLO 1 DE PREPARACION

Preparación de α -[4-(5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi]propionato de etilo

(A-1)

10 (a) Se dejan reaccionar a 150°C durante 2 horas, en atmósfera de nitrógeno y agitando, 40 ml de dimetilsulfóxido, 4,2 g de hidroquinona, 5,0 g de 2-cloro-5-trifluorometilpiridina y 2,3 g de hidróxido potásico. Se deja enfriar el producto de reacción y se vierte en una cantidad adecuada
18 de agua de hielo. Después la mezcla se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado al 30 % y se extrae con cloruro de metileno. El extracto se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro y se separa el cloruro de metileno por destilación para obtener 2,5 g de 2-(4-hidroxifenoxi)-5-trifluorometilpiridina con un punto de fusión de 82-84°C.

20
25 (b) Se hacen reaccionar a 150°C y con agitación, durante 3 horas, 40 ml de dimetilsulfóxido, 5,0 g de éster monometílico de hidroquinona, 5,0 g de 2-cloro-5-trifluorometilpiridina, y 2,3 g de hidróxido potásico. Se deja enfriar el producto de reacción y se vierte en una cantidad apropiada de agua de hielo. Después la mezcla se extrae con cloruro de metileno y el extracto se lava con agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. Después se separa el cloruro de metileno por destilación y el residuo se vierte en agua para obtener la 2-(4-metoxifenoxi)-5-trifluorometilpiridina, etc.

30

1 con 5,0 g de hidrocloreuro de piridina. La mezcla se deja
reaccionar a 140-160°C durante 2 horas con agitación. Des-
pués de dejar enfriar la mezcla de reacción, se vierte en
5 una cantidad apropiada de agua de hielo, seguido de extrac-
ción con cloruro de metileno. A continuación la capa de clo-
ruro de metileno se retroextrae con una solución acuosa de
hidróxido sódico al 5 % y el extracto acuoso resultante se
acidula con ácido clorhídrico concentrado al 30 % para obte-
ner un producto sólido. El producto resultante se recupera
10 por filtración y se seca para obtener 2,1 g de 2-(4-hidroxi-
fenoxi)-5-trifluormetilpiridina.

Se disuelven 5,1 g de la 2-(4-hidroxifenoxi)-5-tri-
fluormetilpiridina, obtenida como se ha descrito en (a) o
(b) anteriormente, y 3,6 g de α -bromopropionato de etilo
15 en 50 ml de metiletilcetona y la solución se deja reaccio-
nar durante 2 horas en presencia de 3,3 g de carbonato potá-
sico anhidro mientras se refluje a 80°C. Una vez completa-
da la reacción, se agrega agua al producto de reacción para
disolver cualquier sólido residual y la mezcla se concentra
20 a presión reducida para destilar la metiletilcetona. Después
el residuo se extrae con tolueno y el extracto se lava con
agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. A continuación
se separa el tolueno por destilación para obtener un pro-
ducto oleoso. El producto oleoso resultante se solidifica
25 al enfriar, se lava con n-hexano y se seca para obtener
1,8 g del producto deseado con un punto de fusión de 63-65°C.

(A-2)

Se disuelven 9,1 g de 2-cloro-5-trifluormetilpiridina
y 21,0 g de α -(4-hidroxifenoxi)propionato de etilo en 50 ml
de dimetilsulfóxido y la solución se deja reaccionar a 140-160°C

1 durante 2 horas, en presencia de 13,8 g de carbonato potásico anhidro, con agitación. Se deja enfriar el producto de reacción, se vierte en agua de hielo y la sustancia sólida
5 resultante se extrae con tolueno. La capa toluénica se lava varias veces con agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro y se separa el tolueno por destilación para obtener 12,4 g de una sustancia oleosa (i).

10 La capa acuosa que se ha dejado aparte en la extracción con tolueno anterior se lava con tolueno y se acidula con ácido clorhídrico concentrado al 30 % para obtener una sustancia oleosa. La sustancia oleosa resultante se extrae con cloruro de metileno, se lava bien con agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. Después se separa el cloruro de metileno por destilación para obtener 9,0 g de una sustancia
15 oleosa que a continuación se mezcla con un exceso de etanol. Se añaden a la mezcla 2 ml de una solución de trifluoruro de boro en éter dietílico, seguido de reflujo a 80°C durante 2 horas. Se agrega a la mezcla una pequeña cantidad de agua y la fase oleosa obtenida después de destilar el etanol se extrae con cloruro de metileno. El extracto se lava
20 con agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro y el cloruro de metileno se separa por destilación para obtener 6,0 g de una sustancia oleosa (ii).

25 Las sustancias oleosas (i) y (ii) obtenidas anteriormente se combinan y adsorben en una columna de gel de sílice, seguido de elución con tolueno. El tolueno se separa por destilación del eluato resultante para obtener 11,6 g de una sustancia oleosa y la sustancia resultante se solidifica por enfriamiento. Se lava con éter dietílico para obtener 6,5 g de una sustancia oleosa.

30

1 (B)

5 Se mezclan en un autoclave 4,1 g de α -[4-(5-yodo-2-piridiloxi)fenoxi]propionato de etilo, 2,45 g de yoduro de trifluormetilo, 40 ml de piridina y 1,62 g de cobre en polvo y la mezcla se deja reaccionar a 120-130°C durante 12 horas, con agitación. Una vez completada la reacción, se deja enfriar la mezcla y la sal de cobre que precipita al agregar éter dietílico se separa por filtración. La solución etérea resultante se lava sucesivamente con agua, ácido clorhídrico diluido al 15 % y agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. Después la solución etérea se concentra y la sustancia oleosa resultante (5 g) se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice (eluida con cloruro de metileno) y se destila a presión reducida para obtener 1,9 g del producto deseado con un punto de ebullición de 182-185°C/3 mm Hg.

15 EJEMPLO 2 DE PREPARACION

Preparación de ácido α -[4-(5-trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]propiónico

20 (A)

25 Se disuelven 16 g de 2-(4-hidroxifenoxi)-5-trifluormetilpiridina en 100 ml de tolueno y después se añaden a la solución a 60°C 7 g de hidróxido sódico, seguido de agitación durante 30 minutos. Después se agregan gota a gota 8,8 g de ácido α -cloropropiónico a la mezcla a 50-80°C, seguido de agitación durante una hora y a continuación se añaden 7,6 g adicionales de hidróxido sódico. Después la mezcla resultante se deja reaccionar durante 1 a 1,5 horas mientras se calienta a 110°C. Se separa el producto de reacción resultante y la mezcla se enfría.

1 con ácido sulfúrico al 10 %. Después la mezcla se deja en
reposo a 70-80°C para separar una capa orgánica y una capa
acuosa. Se agregan agua e hidróxido sódico a la capa orgáni-
ca y la mezcla se agita a 70-80°C para ajustar la solución
5 a pH 9-10. Después de separar el tolueno, la solución acuosa
resultante se acidula con ácido sulfúrico al 10 %. Se añaden
100 ml de tolueno a la solución y la mezcla se lava con agua,
se seca sobre sulfato sódico anhidro y se filtra. Después
se separa el tolueno y el residuo se lava con n-hexano para
10 obtener 16,8 g del producto deseado con un punto de fusión
de 97-100°C.

(B)

15 Se añaden 3,55 g del α -[4-(5-trifluorometil-2-piri-
diloxi)fenoxi]propionato de etilo obtenido en el Ejemplo 1
de Preparación (B) anterior a una mezcla de 4 g de hidróxi-
do sódico, 16 ml de agua y 16 ml de etanol y la mezcla re-
sultante se deja reaccionar durante 2 horas a la temperatu-
ra ambiente mientras se agita. Una vez completada la reac-
ción, se agrega a la mezcla una cantidad apropiada de hie-
lo y se acidula con ácido clorhídrico concentrado al 30 %.
20 Se filtran los cristales precipitados, se lavan con agua y
se secan para dar 2,5 g del producto deseado.

EJEMPLO 3 DE PREPARACION

25 Preparación de α -[4-(5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi] pro-
pionato de metilo

(A)

Se dejan reaccionar durante 2 horas 255 g de 2-(4-hi-
droxifenoxi)-5-trifluorometilpiridina, 199,1 g de α -bromo-
propionato de metilo y 107 g de carbonato de sodio
70 en 1000 ml de nitrilacetona mientras se calienta a

1 peratura de reflujo de 80°C. Después de dejar enfriar la mez-
cla de reacción, cualquier sal inorgánica se separa por fil-
tración y la metiletilcetona se destila. El residuo se extrae
5 con cloruro de metileno y el extracto se lava sucesivamente
con agua, una solución acuosa diluída al 5 % de bicarbonato
sódico y agua. El extracto se seca sobre sulfato sódico anhí-
dro y el cloruro de metileno se separa por destilación para
obtener 346 g de una sustancia oleosa que después se enfría
rápidamente para obtener una sustancia sólida. La sustancia
10 sólida resultante se lava con n-hexano y se recristaliza en
etanol para dar 196 g del producto deseado con un punto de
fusión de 72-74°C.

(B)

15 Se disuelven 3,27 g del ácido α -[4-(5-trifluorometil-
2-piridiloxi)fenoxi]propiónico, obtenido en el Ejemplo 2
de Preparación (B) anterior, en 33 ml de metanol y se aña-
den 0,5 g de una solución de trifluoruro de boro en éter
dietílico, dejando después la mezcla reaccionar durante 3
horas mientras se calienta a reflujo a 64°C. Una vez com-
20 pletada la reacción, se agrega a la mezcla una pequeña can-
tidad de agua y la mezcla resultante se concentra a presión
reducida seguido de extracción con cloruro de metileno. El
extracto se lava con agua y se seca sobre sulfato sódico anhí-
dro. El cloruro de metileno se separa por destilación y el
25 residuo se evapora a presión reducida para obtener 2,3 g del
producto deseado en forma de sustancia oleosa con un punto
de ebullición de 175-177°C/2 mm Hg. La sustancia oleosa re-
sultante solidifica al permanecer en reposo para dar un pro-
ducto sólido con un punto de fusión de 72-74°C.

EJEMPLO 4 DE PREPARACION

Preparación de α -[4-(5-trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]
propionato sódico

Se disuelven 3,27 g de ácido α -[4-(5-trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]propiónico en una pequeña cantidad de etanol y la solución se mezcla con 0,8 g de una solución acuosa al 50 % de hidróxido sódico. Después la mezcla se deja reaccionar a la temperatura ambiente durante 30 minutos con agitación y la mezcla de reacción se concentra a presión reducida. Los cristales precipitados se secan después para obtener 3,0 g del producto deseado con un punto de fusión de 70-75°C.

EJEMPLO 5 DE PREPARACION

Preparación de α -[4-(3-cloro-5-trifluormetil-2-piridiloxi)-
fenoxi]propionato de metilo

(A-1)

Se dejan reaccionar a 150°C, durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno, con agitación, 6 g de 2,3-dicloro-5-trifluormetilpiridina, 40 ml de dimetilsulfóxido, 4,2 g de hidroquinona y 2,3 g de hidróxido potásico. Después la mezcla de reacción se deja enfriar y se vierte en una cantidad apropiada de agua de hielo. La mezcla se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado al 30 % y se extrae con cloruro de metileno. El extracto se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro y se separa el cloruro de metileno por destilación para obtener 2,7 g de 2-(4-hidroxifenoxi)-3-cloro-5-trifluormetilpiridina (p.f. 70-72°C). Se disuelven 5,8 g de la 2-(4-hidroxifenoxi)-3-cloro-5-trifluormetilpiridina en acetato de etilo y 5,3 g de propionato de metilo. Se neutraliza con la mezcla resultante.

1 a una temperatura de reflujo de 80°C durante 2 horas, en
presencia de 3,3 g de carbonato potásico anhidro. Se agrega
agua a la mezcla de reacción y la mezcla se concentra a pre-
5 sión reducida para destilar la metiletilcetona. El residuo
se extrae con tolueno y el extracto se lava con agua, se
seca sobre sulfato sódico anhidro y se separa el tolueno por
destilación para obtener una sustancia oleosa. La sustancia
oleosa resultante se solidifica después por enfriamiento,
se lava con n-hexano y se seca para obtener 2,2 g del pro-
10 ducto deseado con un punto de fusión de 67-69°C.

(A-2)

Se disuelven 4,3 g de 2,3-dicloro-5-trifluormetilpiri-
dina y 4 g de α -(4-hidroxifenoxi)propionato de metilo en
30 ml de dimetilsulfóxido y la solución resultante se deja
15 reaccionar a 150°C durante 2 horas, en presencia de 3,3 g de
carbonato potásico anhidro, con agitación. Después de dejar
enfriar la mezcla de reacción, se vierte en agua de hielo
y la sustancia sólida resultante se extrae con tolueno. La
capa toluénica se lava varias veces con agua, se seca sobre
20 sulfato sódico anhidro y se separa el tolueno por destila-
ción para obtener 3,5 g de una sustancia oleosa (iii).

La capa acuosa que se ha dejado aparte se lava con
tolueno y se acidula con ácido clorhídrico concentrado al
30 % para obtener una sustancia oleosa. Esta última se extrae
25 con cloruro de metileno y el extracto se lava con agua y
se seca sobre sulfato sódico anhidro. Después el cloruro de
metileno se separa del extracto para obtener 1,5 g de una
sustancia oleosa. La sustancia oleosa resultante se mezcla
con un exceso de acetona, se filtra y se lava con acetona
una solución en éter dietílico la cual se lava con agua y se

1 pués se calienta a reflujo a 64°C durante 2 horas. Se agre-
ga a la mezcla una pequeña cantidad de agua y el metanol se
separa por destilación para obtener una sustancia oleosa.
5 La sustancia oleosa se extrae con cloruro de metileno y el
extracto se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico
anhidro y se separa el cloruro de metileno por destilación
para obtener 1,2 g de una sustancia oleosa (iv).

10 Las sustancias oleosas (iii) y (iv) combinadas se
adsorben en una columna cromatográfica de gel de sílice y
la columna se eluye con tolueno. Se separa el tolueno del
eluato para obtener 2,5 g de una sustancia oleosa. La sus-
tancia oleosa resultante se solidifica enfriando y se lava
con n-hexano y se seca para obtener 2,1 g del producto de-
seado.

15 (B)

20 Se mezclan en un autoclave 3,9 g de α -[4-(3-cloro-5-
yodo-2-piridiloxi)fenoxi] propionato de metilo, 2,45 g de yo-
duro de trifluormetilo, 40 ml de piridina y 1,62 g de cobre
en polvo y la mezcla se deja reaccionar a 140°C durante 2 ho-
ras con agitación, seguido de un nuevo periodo de reacción
de una hora a 160-170°C. Después de dejar enfriar la mezcla
de reacción, se agrega éter dietílico a la misma y las sales
de cobre precipitadas se separan por filtración. El filtrado
25 etéreo se lava sucesivamente con agua, ácido clorhídrico di-
luído al 10 % y agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro.
La solución etérea se concentra para obtener 1,5 g de una
sustancia oleosa que después se purifica por cromatografía
en columna de gel de sílice (eluida con cloruro de metileno)
y el eluyente se lava con cloruro de metileno para ob-
tener 80 mg del producto deseado.

EJEMPLO 6 DE PREPARACION

Preparación de ácido γ -[4-(5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi]valérico

Se añaden 1,8 g de una solución acuosa al 50 % de hidróxido sódico y 20 ml de tolueno a 10 g de 2-(4-hidroxifenoxi)-5-trifluorometilpiridina, seguido de agitación durante 10 minutos. Después se separa el tolueno como mezcla azeotrópica con agua. Después se agregan 20 g de γ -valerolactona a la mezcla que se deja reaccionar a 170-180°C durante 5 horas, con agitación. Una vez completada la reacción, la mezcla se agrega sobre agua y luego se acidula con ácido clorhídrico concentrado al 30 % para precipitar una sustancia sólida. La sustancia sólida resultante se extrae con 20 ml de cloruro de metileno y el extracto se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro, se filtra y se separa el disolvente por destilación para obtener 4 g del producto deseado con un punto de fusión de 231-235°C.

EJEMPLO 7 DE PREPARACION

Preparación de γ -[4-(5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi]valerato de etilo

Se disuelven 40 g de ácido γ -[4-(5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi]valérico en 10 ml de etanol y se añaden a la solución 0,5 ml de una solución de trifluoruro de boro en éter dietílico. Después la mezcla se deja reaccionar durante 3 horas a una temperatura de reflujo de 78°C y después se deja enfriar la mezcla de reacción. Se añaden 10 ml de cloruro de metileno a la mezcla y ésta se lava varias veces con agua. La capa de cloruro de metileno se seca sobre sulfato sódico anhidro, se filtra y se separa el disolvente por destilación para obtener 4 g del producto

1 deseado con un punto de ebullición de 150-153°C/1 mm Hg.

EJEMPLO 8 DE PREPARACION

Preparación de α -[4-(5-trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]propionanilida

5 Se disuelven 4 g de cloruro de α -[4-(5-trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]propionilo, preparado a partir de ácido α -[4-(5-trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]propiónico y cloruro de tionilo en la forma convencional, y 1,3 g de anilina en 10 ml de benceno y se añaden gota a gota y agitando a
10 la solución 1,2 g de piridina. Después la mezcla se deja reaccionar durante 3 horas a una temperatura de reflujo de 80°C y el producto de reacción se lava varias veces con 20 ml de agua. Se separa la capa bencénica, se seca sobre sulfato sódico anhidro y se filtra. Después se separa el benceno
15 por destilación para obtener 4,3 g del producto deseado con un punto de fusión de 139-141°C.

El compuesto herbicida de esta invención puede dispersarse en agua para producir una dispersión acuosa. El compuesto herbicida también puede formularse en diversas formas como concentrado emulsionable, polvo mojable, solución miscible con agua, polvos finos o gránulos, incorporando opcionalmente los coadyuvantes convencionales agrícolamente aceptables, por ejemplo un vehículo como tierra de diatomeas, hidróxido cálcico, carbonato cálcico, talco, carbón blanco, caolín, bentonita o Jeeklite (nombre comercial de la caolinita, producida por Jeeklite Co.), disolventes como n-hexano, tolueno, xileno, nafta disolvente, etanol, dioxano, acetona, isoforona, metilacetona, dimetilformamida, metilcelulosa o agua o un agente tensioactivo. El compuesto herbicida puede aplicarse en forma de solución acuosa o en forma de polvo mojable.

20
25

1 nato sódico, ligninsulfonato sódico, un éter laurílico de
polioxietileno, un éter alquilarílico de polioxietileno,
un éster de ácido graso de polioxietileno o un éster de áci-
do graso de polioxietilensorbitano. Una relación adecuada
5 de compuestos de esta invención a coadyuvante o coadyuvantes
oscila aproximadamente entre 1-90:99-10 en peso y preferi-
blemente entre 1-70:99-30 en peso.

La composición herbicida de esta invención también
puede mezclarse o utilizarse junto con productos químicos
10 agrícolas adecuados tales como otros herbicidas, insectici-
das o fungicidas o mezclarse con un agente agrícola como
un fertilizante o un acondicionador del terreno, tierra o
arena, en el momento de la formulación o de la aplicación.
Algunas veces, este uso conjunto produce un efecto superior.

15 A continuación incluimos algunos ejemplos típicos de
formulaciones herbicidas que contienen los compuestos de
esta invención.

EJEMPLO 1 DE FORMULACION

20 Se mezclan uniformemente, para formar un concentrado
emulsionable, 20 partes en peso de α -[4-(5-trifluormetil-2-
piridiloxi)fenoxi]propionato de etilo, 60 partes en peso de
xileno y 20 partes en peso de Sorpol 2806B (nombre comercial
de una mezcla de un derivado de polioxietilfenilfenol,
25 un éter polioxietilentalquilarílico, un alquilato de polioxi-
etilensorbitano y un alquilarilsulfonato producido por Toho
Chemical Co., Ltd.), como agente tensoactivo.

EJEMPLO 2 DE FORMULACION

30 Se mezclan uniformemente para formar un concentrado
emulsionable 15 partes en peso de α -[4-(5-trifluormetil-2-
piridiloxi)fenoxi]propionato de etilo, 60 partes en peso de

1 octilfenílico de polietilenglicol, 2 partes en peso de dodec-
cibencenosulfonato sódico y 73 partes en peso de agua.

5 La actividad herbicida única de los compuestos herbi-
cidas de esta invención ha sido ya descrita anteriormente,
pero será descrita con mayor detalle a continuación.

10 (1) El compuesto de esta invención puede utilizarse
para destruir las malas hierbas gramíneas mediante trata-
miento de pre-emergencia del terreno o mediante tratamiento
foliar durante el crecimiento de las malas hierbas. En par-
ticular, el compuesto de esta invención puede ser utilizado
15 para destruir las malas hierbas gramíneas que han crecido
hasta una altura de 1 m aproximadamente, mediante tratamien-
to foliar. Como el compuesto de esta invención es extraordi-
nariamente seguro para los cultivos agrícolas de hoja ancha
como soja, cacahuet y algodón, los compuestos son adecuados
para el control selectivo de las malas hierbas en las tierras
de cultivo.

20 (2) Si se seleccionan adecuadamente el método de apli-
cación, la dosis y el tiempo de aplicación, por ejemplo si
las malas hierbas que están creciendo junto con las plantas
como maíz, etc, se someten a un tratamiento foliar con una
pequeña cantidad (5-20 g/100 m²) del compuesto de esta inven-
ción como ingrediente activo, después de que la planta ha
25 crecido hasta cierta altura, el compuesto de la invención
puede ser aplicado a campos donde se cultivan cosechas gramí-
neas. Además, cuando la dosis del compuesto de esta invención
se aumenta excesivamente o el compuesto de la invención se
utiliza junto con otros herbicidas, pueden destruirse otras
malas hierbas que no son gramíneas.

(3) Los compuestos de esta invención pueden ser utilizados

1 para los peces y no afectan a las piscifactorías.

5 Los compuestos herbicidas de esta invención se aplican adecuadamente a las tierras de cultivo de secano, especialmente tierras donde se cultivan cosechas de hoja ancha y también pueden aplicarse a huertos, bosques y diversas tierras no agrícolas. Los compuestos de esta invención pueden aplicarse como tratamiento del terreno o como tratamiento foliar en las condiciones propias de las tierras de secano o en condiciones de inundación. La proporción adecuada de aplicación varía con los diversos factores como condiciones climáticas, estado del terreno, forma del producto químico, tiempo de aplicación, método de aplicación o tipos de cosechas cultivadas a los que se aplica y principales malas hierbas a controlar. Cuando los compuestos de esta invención se utilizan en forma de preparado sólido (v.g. polvo o gránulos), la cantidad de ingrediente activo es de 0,1 a 1000 g/área (1 área = 100 m²), preferiblemente 0,5 a 500 g y todavía mejor 1 a 250 g por área.

15 Los ensayos de la actividad herbicida de los compuestos de esta invención y los resultados obtenidos se encuentran a continuación.

EJEMPLO EXPERIMENTAL 1

25 Unas bandejas de 1/3000 áreas (1/30 m²) se cargan de tierra para simular las condiciones de secano. Se siembran cantidades predeterminadas de simiente de cereig comestible, rábano y soja y se cubre con tierra que contiene semillas de malas hierbas gramíneas como digitaria (Digitaria adscendens HBK.), cereig (Echinochloa crusgalli GAERTN.), almorajo (Galium aparine L.), etc. Los resultados de los ensayos se describen en el siguiente cuadro.

1 roció una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos
 herbicidas indicados en la Tabla I y se evalúa visualmente
 el crecimiento de las malas hierbas 30 días después de la
 rociada. Los resultados obtenidos también se encuentran en
 5 la Tabla I. El grado de inhibición del crecimiento mostrado
 en la Tabla I fué evaluado en una escala de 10° , donde 10
 indica que el crecimiento ha sido completamente inhibido
 y 1 indica que no se ha producido ninguna inhibición.

TABLA I

10

15

20

25

Compues to n°	Cantidad de ingrediente activo(g/área)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>			
		<u>Cerreig co- nestible</u>	<u>Rábano</u>	<u>Soja</u>	<u>Malas hierbas gramíneas</u>
1	50	8	1	1	10
	25	7	1	1	9
2	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
3	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
4	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
5	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
6	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
7	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
9	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10

TABLA I (continuación)

Compuesto n°	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento				
		Cerreiigo mestible	Rábano	Soja	Malas hierbas gramíneas	
5	10	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
11	11	50	8	1	1	10
		25	7	1	1	9
12	12	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
10	13	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
14	14	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
15	15	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
16	16	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
17	17	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
20	18	50	10	2	1	10
		25	10	1	1	10
19	19	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
25	20	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
21	21	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
22	22	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10

1

TABLA I (continuación)

Compuento n°	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento				
		Cereigo mestible	Rábano	Soja	Malas hierbas gramíneas	
5	23	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	24	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	25	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
10	26	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	27	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
15	28	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	29	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	30	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
20	31	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	32	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
25	33	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	34	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	35	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10

10

1

TABLA I (continuación)

Compuesto n°	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento				
		Cerreiigo mestible	Rábano	Soja	Malas hierbas gramíneas	
5	36	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
		50	10	1	1	10
10	37	25	10	1	1	10
		50	10	1	1	10
	38	25	10	1	1	10
15		50	10	1	1	10
	39	25	10	1	1	10
		50	10	1	1	10
20	40	25	10	1	1	10
		50	10	1	1	10
	41	25	10	1	1	10
25		50	10	1	1	10
	42	25	10	1	1	10
		50	10	1	1	10
30	43	25	10	1	1	10
		50	10	1	1	10
	44	25	10	1	1	10
35		50	10	1	1	10
	45	25	10	1	1	10
		50	10	1	1	10
40	46	25	10	1	1	10
		50	10	1	1	10
	47	25	10	1	1	10
45		50	10	1	1	10
	48	25	9	1	1	9
		50	10	1	1	10
50	49	25	9	1	1	9
		50	10	1	1	10
	50	25	10	1	1	10

1

TABLA I (continuación)

Compuento n°	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento				
		Cereig co mestible	Rábano	Soja	Malas hierbas gramíneas	
5	51	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	52	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	53	50	9	1	1	9
		25	8	1	1	8
10	54	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	55	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
15	56	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	57	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	58	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
20	59	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	60	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
25	61	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	62	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	63	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
30						

EJEMPLO EXPERIMENTAL 2

Se cargan unas macetas de 1/3000 áreas (1/30 m²) con tierra para obtener las condiciones de secado y se siembran cantidades predeterminadas de semillas de cerreig comestible y soja que se cubren con tierra hasta un espesor de 1 cm aproximadamente. Cuando el cerreig comestible alcanza la etapa de 2,5 hojas, se aplica al follaje una cantidad predeterminada de una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos herbicidas indicados en la Tabla II. Veinte días después del tratamiento con el compuesto, se evalúa visualmente el crecimiento del cerreig y de la soja, evaluando el grado de inhibición del crecimiento con la misma escala que en el Ejemplo Experimental 1. Los resultados obtenidos se encuentran en la siguiente Tabla II.

TABLA II

Compues to n°	Concentración de ingrediente activo (ppm)	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>	
		<u>Cerreig comestible</u>	<u>Soja</u>
2	400	10	1
	200	10	1
3	400	10	1
	200	10	1
9	400	10	1
	200	10	1
10	400	10	1
	200	10	1
12	400	10	1
	200	10	1
13	400	10	1
	200	10	1

1

TABLA II (continuación)

Compues to n°	Concentración de ingrediente activo (ppm)	Grado de inhibición del crecimiento	
		<u>Cerreig comestible</u>	<u>Soja</u>
5	15 400	10	1
	200	10	1
16	400	10	1
	200	10	1
17	400	10	1
	200	10	1
18	400	10	1
	200	10	1
21	400	10	1
	200	10	1
15	400	10	1
	200	10	1
26	400	10	1
	200	10	1
27	400	10	1
	200	10	1
20	400	10	1
	200	10	1
32	400	10	1
	200	10	1
37	400	10	1
	200	10	1
25	400	10	1
	200	10	1
58	400	10	1
	200	10	1
59	400	10	1
	200	10	1

10

EJEMPLO EXPERIMENTAL 3

Se siembran unas cantidades predeterminadas de semilla de algodón en macetas de 1/5000 áreas (1/50 m²). Cuando el algodón alcanza la fase de 4 hojas, se rocía sobre el mismo una cantidad predeterminada de una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos indicados en la Tabla III. Veinte días después del tratamiento con la dispersión, se observa visualmente el crecimiento del algodón para evaluar el grado de fitotoxicidad. El grado de fitotoxicidad se evalúa en función de la necrosis, marchitamiento e inhibición del crecimiento y los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla III. El grado de fitotoxicidad indicado en la Tabla III se evaluó en una escala de 10° donde 10 indica que el algodón se había marchitado por completo y 1 indica una fitotoxicidad nula, con un comportamiento de crecimiento similar al del algodón no tratado.

TABLA III

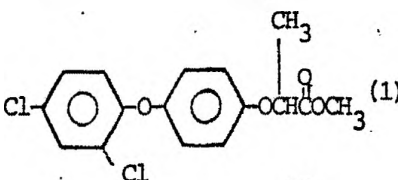
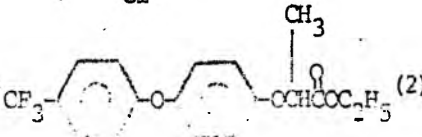
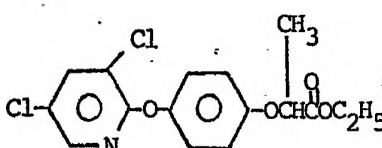
Compuesto de ensayo	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Fitotoxicidad		
		Necrosis	Marchitamiento	Inhibición del crecimiento
Compuesto n° 12	5	1	1	1
	10	1	1	1
	20	2	1	1
	5	3	2	3
	10	6	5	4
	20	7	6	5
	5	3	2	3
	10	4	4	4
	20	7	7	7

TABLA III (continuación)

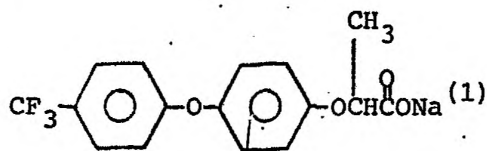
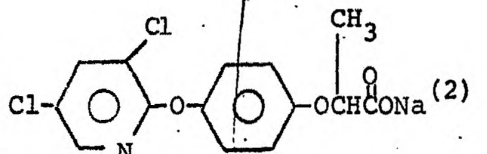
Compuesto de ensayo	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Fitotoxicidad		
		Necrosis	Marchitamiento	Inhibición del crecimiento
	5	2	3	1
	10	4	3	2
	20	4	3	3

- (1) Compuesto de la patente estadounidense 3.954.442
- (2) Compuesto de la solicitud de patente alemana DT-OS núm. 2.433.067
- (3) Compuesto de la patente estadounidense 3.046.553.

EJEMPLO EXPERIMENTAL 4

Se transplantan unos esquejes de grama (Agropyron repens), obtenidos separando en dos plantas una planta madre con un diámetro de unos 10 cm, a razón de una planta por cada maceta de 1/5000 áreas (1/50 m²). Cuando la grama llega a la fase de 4-5 hojas (se generan 50-60 plantas con una altura de 25-30 cm), se rocía sobre las mismas una cantidad determinada de una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos mostrados en la Tabla IV. Quince días después del tratamiento con la dispersión, se evalúa el grado de rebrote de la grama. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla IV. El grado de rebrote mostrado en la Tabla IV se evaluó en una escala de 6° donde 5 indica que el rebrote de la grama ha sido completamente controlado y 0 indica que el rebrote no ha sido inhibido y el crecimiento es similar al de las plantas no tratadas.

TABLA IV

Compuesto de ensayo	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del rebrote
Compuesto n° 56	1,25	5
	5	5
	10	5
 (1)	1,25	1
	5	2
	10	3
 (2)	1,25	2
	5	3
	10	4

(1) Compuesto de la solicitud de patente alemana DT-OS núm. 2.433.067.

(2) Compuesto de la patente estadounidense 4.046.553.

EJEMPLO EXPERIMENTAL 5

Se transplantan dos tallos subterráneos (de 10-20 cm de longitud cada uno) de sorgo (*Sorghum halepensis* (L. Pers.)), que incluye 4 o 5 nudos, a macetas de 1/5000 áreas (1/50 m²). Cuando el sorgo llega a la fase de 4-5 hojas, se rocía sobre el mismo una cantidad predeterminada de una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos indicados en la Tabla V. Alrededor de 40 días después del tratamiento con la dispersión, se evalúa el número de plantas que han rebrotado. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla V.

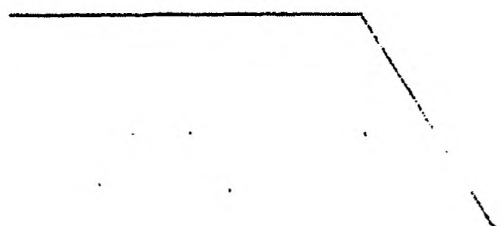
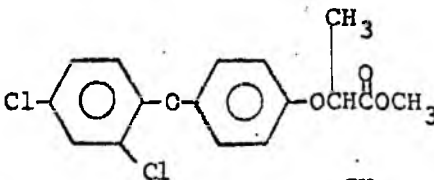
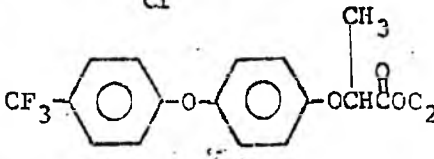
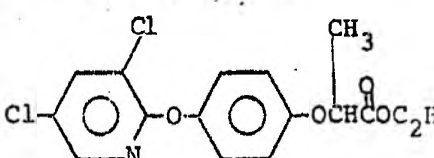


TABLA V

Compuesto de ensayo	Cantidad de ingrediente (g/área)	Número de plantas rebrotadas
Compuesto n° 12	1,25	0
	2,5	0
	5	0
	1,25	15
(1)	2,5	13
	5	13
	1,25	7
(2)	2,5	6
	5	3
	1,25	3
(3)	2,5	1
	5	0
Control	-	13

(1) Compuesto de la patente estadounidense 3.954.442

(2) Compuesto de la solicitud de patente alemana DT-OS núm. 2.433.067

(3) Compuesto de la patente estadounidense 4.046.553.

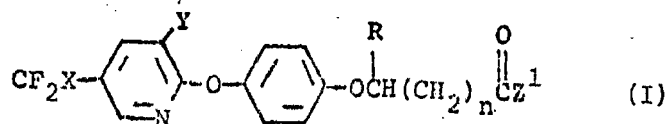
Aunque la invención ha sido descrita con detalle haciendo referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente al experto en este campo que pueden introducirse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la misma.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

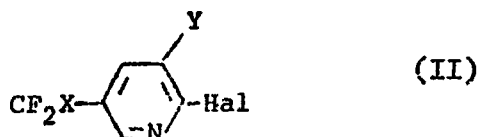
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de ácidos 4-(5-fluormetil-2-piridiloxi) fenoxialcanocarboxílicos y deriva

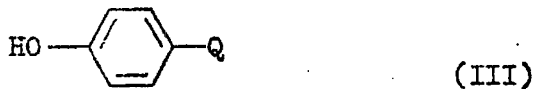
1 dos de los mismos de fórmula general (I):



5 donde X es un átomo de flúor o de un átomo de cloro; Y es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro; R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; n es 0 ó 2; y Z¹ es un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi (C₁-C₆) cuyo radical alquilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de
10 halógeno; un grupo alcoxi (C₁-C₄)alcoxi(C₁-C₄); un grupo alquenil (C₂-C₄)-oxi; un grupo alquinil (C₂-C₄)oxi; un grupo cicloalcoxi (C₃-C₆) cuyo radical cicloalquilo puede estar sustituido con un grupo alquilo (C₁-C₄); un grupo alcoxi (C₁-C₄)carbonil-alcoxi (C₁-C₄); un grupo fenoxi cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno o con un grupo alquilo (C₁-C₄); un grupo benciloxi; un grupo glicidiloxi; un grupo alquil-(C₁-C₄)tio; un grupo alquenil (C₂-C₄)tio; un grupo feniltio cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno o con
15 un grupo alquilo (C₁-C₄); un grupo amino; un grupo alquil (C₁-C₄) amino; un grupo alcoxi (C₁-C₄) carbonilmetilamino; un grupo hidroxycarbonilmetilamino; un grupo anilino cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno; un grupo piridin-2-il-amino; un -O-cación; o un
20 átomo de halógeno; cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar primero una 2-halo-5-fluormetilpiridina de fórmula (II):

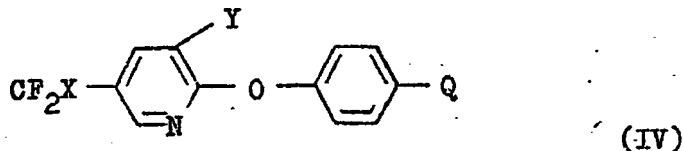


1 donde Hal es un átomo de halógeno y Z e Y son los definidos anteriormente, con un fenol sustituido de fórmula (III):



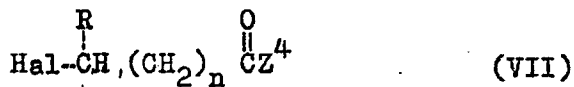
5 donde Q es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi (C₁-C₆) o un

grupo $-\text{OCH}(\overset{\text{R}}{\text{CH}_2})_n \overset{\text{O}}{\parallel} \text{CZ}^4$, donde R y n son los definidos anteriormente y Z⁴ es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi (C₁-C₆) o un grupo amino, en presencia de un compuesto alcalino, para formar el correspondiente producto de condensación que es un éter piridil (sustituido) fenílico de fórmula (IV):

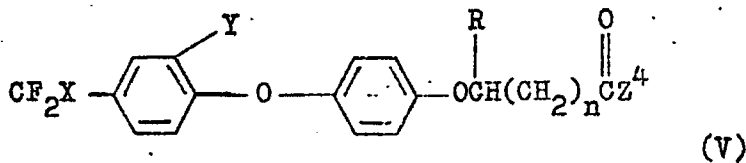


15 donde X, Y y Q son los definidos anteriormente y, cuando Q

es distinto de un grupo $-\text{OCH}(\overset{\text{R}}{\text{CH}_2})_n \overset{\text{O}}{\parallel} \text{CZ}^4$, opcionalmente, desalquilar el compuesto de fórmula (IV) donde Q es alcoxi (C₁-C₆) y hacer reacción el éter piridil (sustituido) fenílico de fórmula (IV) con un ácido haloalcanocarboxílico o un derivado del mismo de fórmula (VII):



20 donde Hal, R, n y Z⁴ son los definidos anteriormente, o γ-valerolactona, en presencia de un compuesto alcalino para formar así un compuesto de condensación de fórmula (V):



1 donde X, Y, R, n y Z⁴ son los definidos anteriormente, o una sal del mismo y, si es necesario, convertir el radical Z⁴ del compuesto de fórmula (V) en Z¹, donde Z¹ es el definido anteriormente.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,



donde Q es $-OCH(CH_2)_n CZ^4$, la temperatura de la reacción es de 50° C como mínimo y su duración está comprendida entre 1 y 20 horas.

10 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1,

donde Q es hidroxilo, la temperatura de la primera condensación es de 50° C como mínimo y su duración está comprendida entre 1 y 20 horas y la temperatura de la segunda condensación es de 40 a 200° C y su duración de 0,5 a 10 horas.

15 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1,

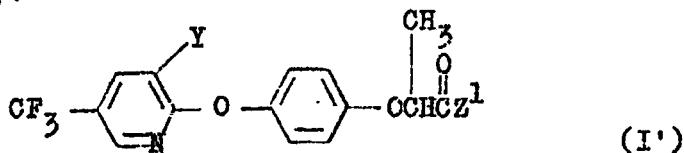
donde Q es alcoxi (C₁-C₆), la temperatura de la primera condensación es de 50° C como mínimo y su duración de 1 a 20 horas y donde se desalquila el éter obtenido y la temperatura de la segunda condensación es de 40 a 200° C y su duración está comprendida entre 0,5 y 10 horas.

20 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1,

donde el compuesto alcalino en la primera y segunda condensación es un hidróxido de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino.

25 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1,

donde el compuesto de fórmula (I) está representado por la fórmula (I'):



1 donde Y es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro y Z^1
es un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi (C_1-C_6) cuyo radical
alquilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno;
un grupo alcoxi (C_1-C_4)-alcoxi (C_1-C_4); un grupo alque-
5 nil (C_2-C_4) oxi; un grupo alquiniol (C_2-C_4) oxi; un grupo
cicloalcoxi (C_3-C_6) cuyo radical cicloalquilo está sustitui-
do con un grupo alquilo (C_1-C_4); un grupo alcoxi (C_1-C_4)
carbonil-alcoxi (C_1-C_4); un grupo fenoxi cuyo radical arilo
puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno o con
10 un grupo alquilo (C_1-C_4); un grupo benciloxi; un grupo -
glicidiloxi; o un -O-cación.

7.- Un procedimiento según la reivindicación
6, donde Z^1 en la fórmula (I') es un grupo hidroxilo, un gru-
po alcoxi (C_1-C_4), un grupo alqueniol (C_2-C_4) oxi, un grupo
15 cicloalcoxi (C_3-C_6) o un -O-cación-

8.- Un procedimiento según la reivindicación
6, donde Z^1 , de la fórmula (I') es un grupo hidroxilo, un gru-
po alcoxi (C_1-C_4) o un -O-cación.

9.- Un procedimiento según la reivindicación
20 6, donde Z^1 de la fórmula (I') es un grupo hidroxilo.

10.- Un procedimiento según la reivindicación
6, donde Z^1 de la fórmula (I') es un grupo alcoxi (C_1-C_4).

11.- Un procedimiento según la reivindicación
6, donde Z^1 de la fórmula (I') es un -O-cación.

25 12.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde dicho compuesto de fórmula (I) es ácido α -[4-(5-tri-
fluormetil-2-piridil-oxi)fenoxi]propiónico.

13.- Un procedimiento según la reivindicación
30 1, donde dicho compuesto de fórmula (I) es ácido α -[4-(3-
cloro-5-trifluormetil-2-piridil-oxi)fenoxi]propiónico.

1 14.- Un procedimiento según la reivindicación
1 donde dicho compuesto de fórmula (I) es α -[4-(5-trifluor-
metil-2-piridiloxi)fenoxi]propionato sódico.

5 15.- Un procedimiento según la reivindicación
1, donde dicho compuesto de fórmula (I) es α -[4-(3-cloro-
5-trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]propionato sódico.

16.- Un procedimiento según la reivindicación
1, donde dicho compuesto de fórmula (I) es α -[4-(5-trifluor-
metil-2-piridiloxi)fenoxi]propionato de metilo.

10 17.- Un procedimiento según la reivindicación
1, donde dicho compuesto de fórmula (I) es α -[4-(3-cloro-
trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]propionato de metilo.

15 18.- Un procedimiento según la reivindicación
1, donde dicho compuesto de fórmula (I) es α -[4-(5-trifluor-
metil-2-piridiloxi)fenoxi]propionato de etilo.

19.- Un procedimiento según la reivindicación
1, donde dicho compuesto de fórmula (I) es α -[4-(3-cloro-
5-trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]propionato de etilo.

20 20.- Se reivindica por último como objeto so-
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que se so-
licita por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS
4-(5-FLUORMETIL-2-PIRIDILOXI) FENOXIACANOCARBOXILICOS.

25

30

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cincuenta y cuatro páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 21 de marzo 1.978
BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

15

20

25

30