

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

IN.-



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

(16) ES	(11) NUMERO	(19) A1
	473.523	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	20-9-1.978	

(50) PRIORIDADES:	(52) FECHA	(53) PAIS
(51) NUMERO		
52/130394/ 1977	31-10-1.977	Japón
53/15654/ 1978	14--2-1.978	Japón

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

(54) TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN DERIVADO DE ACIDO TRI-FLUORMETIL-FENOXI-FENOXI-CROTONICO.

(71) SOLICITANTE (ES)

KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

4-26, Ikenohata 1-chome, Taitoh-ku, Tokyo - JAPON

(72) INVENTOR (ES)

Kazuo Jikihara; Shigekazu Itoh; Shuichi Takayama; Koichi Sato; Ichiro Kimura y Isao Chiyomaru, todos de nacionalidad japonesa, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.

(73) TITULAR (ES)

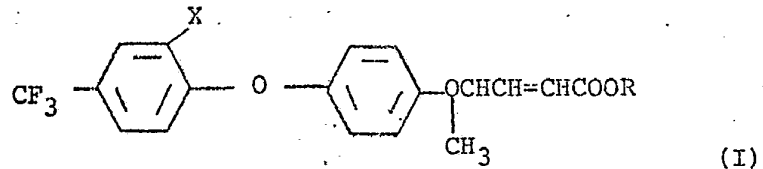
El mismo solicitante

(74) REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

POOR QUALITY

1 Esta invención se refiere a derivados de ácido trifluormetilfenoxi-fenoxi-crotónico de fórmula:



10 donde X representa hidrógeno o un átomo de halógeno y R representa un grupo alquilo, haloalquilo, alquenilo, haloalqueno o alquinilo; a preparados de los mismos y a composiciones herbicidas que los contienen.

Recientemente se han propuesto y utilizado en la práctica muchos herbicidas para contribuir a la eliminación del trabajo agrícola.

15 Así, se han encontrado en aplicaciones prácticas diversos problemas sobre los efectos herbicidas y la seguridad de los mismos.

20 Se ha tratado de encontrar herbicidas mejorados que no ejerzan ningún efecto adverso sobre las plantas útiles y sean eficaces para las malas hierbas nocivas a pequeña dosis del ingrediente activo y considerablemente seguros sin contaminación ambiental.

25 Los inventores han sintetizado diversos derivados de ácido fenoxifenoxicrotónico hasta encontrar herbicidas satisfactorios y han estudiado los efectos herbicidas de los mismos.

30 Los nuevos compuestos derivados de ácido trifluormetilfenoxi-fenoxi-crotónico de fórmula (I) de esta invención presentan una actividad herbicida superior sobre las malas hierbas gramíneas tales como cereig, garranchuelo y cañota en comparación con los compuestos descritos en la patente

1 japonesa publicada y no examinada n° 33.637/1977 tales como
2- [4-(4-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de metilo, 2-
[4-(4-trifluormetil-2-clorofenoxi) fenoxi] crotonato de etilo,
5 γ -[4-(4-trifluormetilfenoxi) fenoxi] valerato de etilo y γ -[4-
(4-trifluormetil-2-clorofenoxi) fenoxi] valerato de etilo. Los
nuevos compuestos de esta invención presentan una actividad
residual superior en el tratamiento de la tierra en compara-
ción con los derivados de ácido γ -[4-(4-trifluormetilfenoxi)
10 fenoxi] propiónico descritos en la patente japonesa publicada
y no examinada n° 12.924/1976.

Los nuevos compuestos de esta invención también ejer-
cen excelentes efectos tales como supresión prolongada de
las malas hierbas en una emergencia posterior; supresión
prolongada de la recuperación de una supresión incompleta de
15 malas hierbas en un tratamiento del follaje; control del
crecimiento de las malas hierbas desarrolladas y excelente
estabilidad frente a los factores que influyen en la activi-
dad tales como lluvia, humedad atmosférica y elevada tempe-
ratura, presentando una actividad estable.

20 Los nuevos compuestos de esta invención contienen un
grupo metilo en la posición γ del ácido trifluormetilfenoxi-
fenoxi-crotónico, que le comunica un efecto herbicida espe-
cial, particularmente un notable efecto herbicida contra las
malas hierbas gramíneas como cañota, almorejo, cerreig y
25 garranchuelo gigante.

Los nuevos compuestos de esta invención presentan una
notable selectividad y ninguna fitotoxicidad para los culti-
vos de hoja ancha tales como rábano, soja, cacahuét, algodón
lino, remolacha, pimiento y girasol pero controlan completa-
30 mente las malas hierbas gramíneas como cerreig, garranchuelo

1 gigante, cañota, sorgo silvestre, grama del Norte, almorejo dentado y mijo.

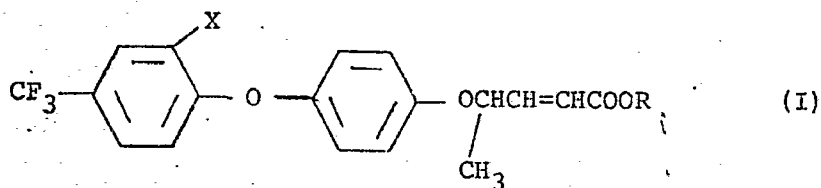
5 Los nuevos compuestos de esta invención pueden ser aplicados como herbicidas por métodos convenientes en todas las estaciones, por ejemplo por tratamiento de la tierra y por tratamiento del follaje, en post-emergencia y pre-emergencia.

10 Las características significativas de los nuevos compuestos son su notable efecto herbicida por tratamiento del follaje, por ejemplo, hasta controlar completamente la cañota en la fase de 5 hojas o más.

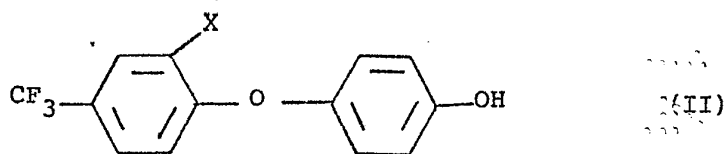
15 Las malas hierbas gramíneas que son eficazmente controladas por los herbicidas de esta invención son las siguientes: cañota, grama del Norte, hierba de Pará, sauce del Sur, pata de gallina, grama común, botón de oro, pata de gallina gigante, garranchuelo, cerreig, mijo shama, enea, galio, carrizo, hierba arrugada, hierba serrada, lentejuela velluda, lentejuela roja, lentejuela mejicana, grama de botón marrón, mijo de olor, mijo de agua, agróstide nativa, 20 raulia, almorejo verde, almorejo crispado y almorejo amarillo.

Los derivados de ácido trifluormetilfenoxi-fenoxi-crotónico de fórmula (I) pueden ser producidos mediante los siguientes procedimientos.

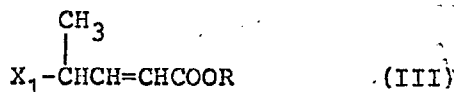
25 Los derivados de ácido trifluormetilfenoxi-fenoxi-crotónico de fórmula:



1 donde X representa un átomo de hidrógeno o halógeno y R
representa un grupo alquilo, haloalquilo, alquenilo, halo-
alquenilo o alquinilo, pueden ser producidos con alto ren-
5 dimiento por reacción de un derivado de trifluormetilfenoxi-
fenol de fórmula:



10 donde X es el definido anteriormente, con un derivado de
ácido γ-halógeno-γ-metilcrotonico de fórmula:



15 donde X₁ representa un átomo de halógeno y R es el definido
anteriormente, en un medio de reacción en presencia de una
base, a 0-150°C, durante 1 a 20 horas.

Las bases adecuadas son los hidróxidos de metales
alcalinos como hidróxido sódico o hidróxido potásico; los
carbonatos de metales alcalinos como carbonato sódico, car-
bonato potásico y bicarbonato sódico; alcoholatos como eta-
noato sódico y aminas terciarias como trietilamina, dimetil-
20 anilina o piridina, etc.

Entre los medios de reacción adecuados podemos ci-
tar el agua, acetona, metiletilcetona, metanol, etanol, iso-
propanol, butanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, te-
trahidrofurano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, clo-
roformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano, etc.

25 A continuación se describen algunos ejemplos de
producción de los compuestos por este procedimiento.

30

PREPARACION 1

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de etilo

A 70 ml de etanol se añaden 0,9 g (0,039 moles) de sodio metálico para preparar etóxido sódico, se agregan 8,9 g (0,035 moles) de 4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenol al etóxido sódico y después se añaden 8,0 g (0,039 moles) de γ -bromo- γ -metilcrotonato de etilo. La mezcla se calienta a reflujo durante 4 horas. La mezcla de reacción se extrae con tolueno y la fase toluénica se lava sucesivamente con agua, ácido clorhídrico diluído y agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. La solución se concentra para destilar el tolueno. El residuo se purifica por destilación a vacío para dar 10,8 g (rendimiento: 81,5 %) de un líquido viscoso amarillo pálido con un punto de ebullición de 173°C/0,01 mm Hg y n_D^{20} 1,5175.

PREPARACION 2

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de isopropilo

En 150 ml de dimetilformamida se disuelven 25,4 g (0,1 moles) de 4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenol y 19,3 g (0,14 moles) de carbonato sódico y después se añaden con agitación 27,0 g (0,1 moles) de γ -bromo- γ -metilcrotonato de isopropilo, calentando a 100°C durante 6 horas.

Después de enfriar la mezcla de reacción, se vierte en agua y el producto de la reacción se extrae con diclorometano y se lava sucesivamente con agua, ácido clorhídrico diluído y agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro y la solución se concentra para destilar el diclorometano.

El residuo se purifica por destilación a vacío pa-

1 ra dar 33,6 g (rendimiento: 85 %) de un líquido amarillo pálido con un punto de ebullición de 158°C/0,015 mm Hg y un índice de refracción de n_D^{20} 1,5134.

PREPARACION 3

5 γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de alilo

10 En 300 ml de tolueno anhidro se disuelven 25,4 g (0,1 moles) de 4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenol y 8,8 g (0,11 moles) de piridina, se enfría la solución en un baño de hielo y se añaden 21 g (0,12 moles) de γ -cloro- γ -metilcrotonato de alilo. La mezcla se calienta a la temperatura ambiente durante 2 horas y después a 40°C durante 2 horas para que reaccione y a continuación se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro y la solución se concentra para destilar el tolueno.

15 El residuo se purifica por destilación a vacío para dar 34,9 g (rendimiento: 89 %) de un líquido amarillo pálido con un punto de ebullición de 172-174°C/0,015 mm Hg y un índice de refracción de n_D^{20} 1,5218.

20 Siguiendo el procedimiento anterior, pero utilizando los siguientes compuestos de partida en lugar de γ -cloro- γ -metilcrotonato de alilo y haciéndolos reaccionar con 4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenol en etanol, en presencia de carbonato potásico, se obtienen los siguientes productos correspondientes.

<u>Compuesto de partida</u>	<u>Producto</u>
γ -bromo- γ -metilcrotonato de metilo	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de metilo
γ -bromo- γ -metilcrotonato de etilo	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de etilo

30

1 anhidro, oxiclóruo de fósforo, anhídrido fosfórico, trifluoruro de boro o un cambiador de ion ácido a 20-150°C o calentando a reflujo durante 1 a 20 horas.

5 A continuación describimos algunos ejemplos de producción de los compuestos por este procedimiento.

PREPARACION 4

γ-Metil-γ-[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de metilo

10 Se calienta a reflujo durante 4 horas una mezcla de 70,0 g (0,2 moles) de ácido γ-metil-γ-[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotónico, 200 ml de metanol y 10 g de ácido sulfúrico concentrado y después se concentra por destilación de aproximadamente la mitad del metanol. A continuación se agregan 300 ml de agua de dilución y el producto oleoso resultante se extrae con éter. La fase etérea se
15 seca sobre sulfato sódico anhidro y el éter se separa por destilación. El producto oleoso residual se purifica por destilación a vacío para dar 65,9 g (rendimiento: 90,0 %) de un líquido viscoso amarillo pálido con un punto de ebullición de 157-162°C/0,015 mm Hg y un índice de refracción de n_D^{20} 1,5238.

20 Siguiendo el procedimiento anterior pero haciendo reaccionar ácido γ-metil-γ-[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotónico con metanol, etanol, propanol, butanol, alcohol alílico o alcohol propargílico, en presencia de ácido para-toluensulfónico como catalizador, se obtienen los siguientes productos:

1

Alcohol	Producto
metanol	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de metilo
etanol	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de etilo
5 propanol	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de propilo
butanol	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de butilo
alcohol alílico	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de alilo
10 alcohol propargílico	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de propargilo.

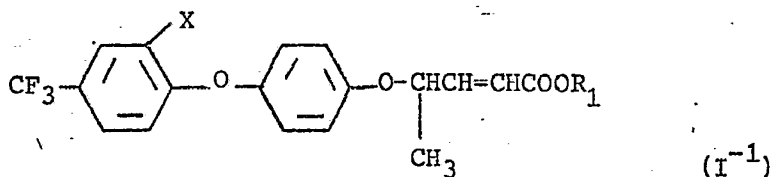
10

Siguiendo el mismo procedimiento pero haciendo reaccionar ácido γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonico con etanol, en presencia de ácido para-toluensulfónico como catalizador, se obtiene γ -metil- γ -[4-(2'-cloro-4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de etilo.

15

Los derivados de ácido trifluormetilfenoxi-fenoxi-crotónico de fórmula (I) también pueden ser producidos por reacción de un derivado de ácido trifluormetilfenoxi-fenoxi-crotónico de fórmula:

20



25

donde R_1 es diferente de R_2 y representa un grupo alquilo, haloalquilo, alquinilo, haloalquenilo o alquinilo, con un alcohol de fórmula:



30

donde R_2 es diferente de R_1 y representa un grupo alquilo, haloalquilo, alquenilo, haloalquenilo o alquinilo, en presencia o ausencia de un catalizador tal como un ácido, por

1 ejemplo ácido sulfúrico o ácido para-toluensulfónico, un
alcoóxido como etóxido sódico o butóxido potásico, piridina
o una resina cambiadora de ion básica, a 0-150°C, durante
1 a 20 horas, en una reacción de interesterificación.

5 A continuación se incluyen algunos ejemplos de pro-
ducción de los compuestos por este procedimiento.

PREPARACION 5

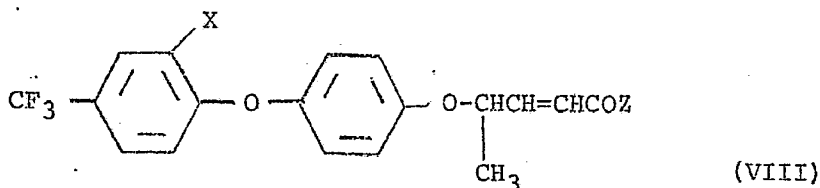
γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de
isopropilo

10 A 70 ml de alcohol isopropílico se añaden 19,0 g
(0,05 moles) de γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi]
crotonato de etilo y 3 g de ácido sulfúrico. La mezcla se
calienta a reflujo durante 15 horas para que reaccione y
después se concentra para destilar alrededor de 50 ml de
15 alcohol isopropílico. Después se añaden 150 ml de agua y
el aceite resultante se extrae con éter, la fase etérea se
lava con agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro y el
éter se separa por destilación.

20 El producto oleoso residual se purifica por desti-
lación a vacío para dar 14,2 g (rendimiento: 72,3 %) de un
líquido viscoso amarillo pálido con un punto de ebullición
de 158°/0,015 mm Hg y un índice de refracción de n_D^{20} 1,5134.

25 Siguiendo el mismo procedimiento pero haciendo reac-
cionar γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato
de etilo con alcohol butílico, se obtiene γ -metil- γ -[4-(4'-
trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de butilo.

30 Los derivados de ácido trifluormetilfenoxi-fenoxi-
crotónico de fórmula (I) pueden ser producidos por reacción
de un haluro de ácido trifluormetilfenoxi-fenoxi-crotónico
de fórmula:



5 donde X representa un átomo de hidrógeno o halógeno y Z representa un átomo de halógeno, con un alcohol de fórmula:



10 donde R representa un grupo alquilo, haloalquilo, alqueni-
lo, haloalqueni-
lo o alquini-
lo, en ausencia o presencia de una base deshidrohalogenante, en un medio de reacción o un exceso del alcohol de fórmula ROH o sin medio de reacción, a una temperatura comprendida entre -10 y 150°C, durante 1 a 20 horas.

15 Las bases orgánicas o inorgánicas que constituyen los agentes deshidrohalogenantes adecuados son los hidróxi-
dos de metales alcalinos como hidróxido sódico o hidróxido potásico; los carbonatos de metales alcalinos como carbonato sódico, carbonato potásico o bicarbonato sódico; los alcóxi-
dos como etóxido sódico y las aminas terciarias como trietil-
20 amina, dimetilnilina o piridina.

Los medios de reacción adecuados son acetona, metil-
25 etilcetona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, tetrahidro-
furano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, cloroformo,
tetracloruro de carbono y dicloroetano.

A continuación se describen ciertos ejemplos para la producción de los compuestos mediante este procedimiento.

PREPARACION 6

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de etilo

30 A 200 ml de alcohol etílico anhidro se añaden 37 g

1

(0,1 moles) de cloruro de ácido γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi]crotónico. La mezcla se mantiene a la temperatura ambiente durante 1 día para que reaccione y después el alcohol etílico se separa por destilación.

5

El residuo se purifica por destilación a vacío para dar 34,9 g (rendimiento: 92,5 %) de un líquido naranja pálido con un punto de ebullición de 173°C/0,01 mm Hg y un índice de refracción de n_D^{20} 1,5175.

PREPARACION 7.

10

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de n-butilo

15

A 250 ml de alcohol n-butílico se añaden 40,6 g (0,1 moles) de bromuro de ácido γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi]crotónico. Después la mezcla se calienta gradualmente a 60°C y se mantiene a esa temperatura durante 5 horas para que reaccione y después el alcohol n-butílico se separa por destilación.

20

El residuo se purifica por destilación a vacío para dar 36,1 g (rendimiento: 88,8 %) de un líquido viscoso amarillo pálido, con un punto de ebullición de 180-182°C/0,02 mm Hg y un índice de refracción de n_D^{20} 1,5137.

PREPARACION 8

25

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de metilo

30

Se calienta a reflujo durante 6 horas para que reaccione una mezcla de 74 g (0,02 moles) de ácido γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi]crotónico y 30 ml de cloruro de tionilo. Después el exceso de cloruro de tionilo se separa por destilación y se agregan 50 ml de metanol al cloruro de ácido residual. La mezcla se calienta a reflujo durante

1 5 horas y después se separa el metanol por destilación.

El residuo se purifica por destilación a vacío para dar 6,4 g (rendimiento: 87,3 %) de un líquido amarillo pálido con un punto de ebullición de 157-162°C/0,015 mm Hg y un índice de refracción de n_D^{20} 1,5238.

5 Siguiendo el mismo procedimiento pero haciendo reaccionar ácido γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonico con cloruro de tionilo y destilando el exceso de cloruro de tionilo y haciendo reaccionar alcohol propílico, alcohol butílico, alcohol alílico, alcohol propargílico o alcohol cloroetílico en lugar de metanol, se obtienen los siguientes productos correspondientes.

Alcohol	Producto
15 alcohol propílico	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de propilo
alcohol butílico	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de butilo
alcohol alílico	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de alilo
alcohol propargílico	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de propargilo
20 alcohol cloroetílico	γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de cloroetilo

Los compuestos típicos obtenidos por dicho procedimiento son ilustrados a continuación. En la descripción que sigue se utilizan los numerales correspondientes a cada compuesto.

25 Compuesto n° 1

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de metilo.

P.e. 157-162°C/0,015 mm Hg.

30 n_D^{20} : 1,5238.

1 Compuesto n° 2

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de etilo.

P.e. 173°C/ 0,01 mm Hg

5 n_D^{20} : 1,5175

Compuesto n° 3

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de isopropilo.

P.e. 158°C/0,015 mm Hg

10 n_D^{20} : 1,5134

Compuesto n° 4

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de n-butilo.

P.e. 180-182°C/0,02 mm Hg

15 n_D^{20} : 1,5137

Compuesto n° 5

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de isobutilo.

P.e. 172-174°C/0,007 mm Hg

20 n_D^{20} : 1,5100

Compuesto n° 6

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetil-2-clorofenoxi)fenoxi] crotonato de etilo.

P.e. 175-185°C/0,007 mm Hg

25 n_D^{20} : 1,5283

Compuesto n° 7

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi)fenoxi] crotonato de alilo.

P.e. 172-174°C/0,015 mm Hg

30 n_D^{20} : 1,5218

1 Compuesto n° 8

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de propargilo.

P.e. 180-181°C/0,015 mm Hg

5 n_D^{20} : 1,5310

Compuesto n° 9

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de 2-cloroetilo.

P.e. 192°C/0,007 mm Hg

10 n_D^{20} : 1,5284

Compuesto n° 10

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de 2-cloroalilo.

P.e. 190-193°C/0,01 mm Hg

15 n_D^{20} : 1,5310

Compuesto n° 11

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de sec-butilo.

P.e. > 140°C/0,07 mm Hg

20 n_D^{20} : 1,5112

Compuesto n° 12

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de isoamilo.

P.e. >140°C/0,07 mm Hg

25 n_D^{20} : 1,5095

Compuesto n° 13

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de n-octilo

P.e. >140°C/0,07 mm Hg

30 n_D^{20} : 1,5045.

1

Compuesto n° 14

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de 1-metilalilo.

P.e. >140°C/0,07 mm Hg

5

n_D^{20} : 1,5176

Compuesto n° 15

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de 2-hexenilo.

P.e. >180°C/0,07 mm Hg.

10

n_D^{20} : 1,5153

Compuesto n° 16

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de 2-bromoetilo.

P.e. >140°C/0,07 mm Hg

15

n_D^{20} : 1,5360

Compuesto n° 17

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de 3-cloropropilo.

P.e. >140°C/0,07 mm Hg

20

n_D^{20} : 1,5240

Compuesto n° 18

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotonato de 2,2,2-tricloroetilo.

P.e. >155°C/0,07 mm Hg

25

n_D^{20} 1,5320

Compuesto n° 19

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetil-2'-clorofenoxi) fenoxi] crotonato de metilo.

P.e. >150°C/0,07 mm Hg

30

n_D^{20} : 1,5323

1

Compuesto n° 20

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetil-2'-clorofenoxi)fenoxi] crotonato de isopropilo.

P.e. >150°C/0,07 mm Hg

5

n_D^{20} : 1,5227

Compuesto n° 21

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetil-2'-clorofenoxi)fenoxi] crotonato de n-butilo.

P.e. >150°C/0,07 mm Hg .

10

n_D^{20} : 1,5222

Compuesto n° 22

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetil-2'-clorofenoxi)fenoxi] crotonato de alilo.

P.e. >150°C/0,07 mm Hg

15

n_D^{20} : 1,5328

Compuesto n° 23

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetil-2'-clorofenoxi)fenoxi] crotonato de propargilo.

P.e. >150°C/0,07 mm Hg

20

n_D^{20} : 1,5376

Compuesto n° 24

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetil-2'-clorofenoxi)fenoxi] crotonato de 2-bromoetilo.

P.e. >150°C/0,07 mm Hg

25

n_D^{20} : 1,5436

Compuesto n° 25

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetil-2'-clorofenoxi)fenoxi] crotonato de 3-cloropropilo.

P.e. >150°C/0,07 mm Hg

30

n_D^{20} : 1,5324

1 Compuesto n° 26

γ -Metil- γ -[4-(4'-trifluormetil-2'-bromofenoxi) fenoxi] crotonato de etilo.

P.e. >150°C/0,07 mm Hg

20
 n_D^{20}

5 : 1,5341

Los siguientes compuestos son también efectivos como herbicidas: éster n-propílico, éster sec-butílico, éster ter-butílico, éster n-amílico, éster isoamílico, éster n-hexílico, éster n-octílico, éster vinílico, éster 2-metilalílico, éster butenílico, éster 2-propilalílico, éster 2-hexenílico, éster 2-bromoetílico, éster tricloroetílico, éster 1-cloro-2-propílico, éster 1,3-dicloro-2-propílico y éster 3-bromopropílico del ácido γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetilfenoxi) fenoxi] crotónico.

15 Ester metílico, éster etílico, éster n-propílico, éster isopropílico, éster n-butílico, éster isobutílico, éster sec-butílico, éster ter-butílico, éster amílico, éster alílico, éster propargílico, éster cloroetílico, éster bromoetílico, éster tricloroetílico, éster 1-cloro-20 2-propílico o éster 1,3-dicloro-2-propílico del ácido γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetil-2-clorofenoxi) fenoxi] crotónico o del ácido γ -metil- γ -[4-(4'-trifluormetil-2-bromofenoxi) fenoxi] crotónico.

25 Los nuevos compuestos de esta invención producidos por las síntesis mencionadas ejercen un notable efecto herbicida y no son fitotóxicos para muchas plantas cultivadas y pueden ser aplicados a tierras de secano, arrozales, huertos, bosques y tierras no cultivadas mediante el tratamiento del terreno o del follaje, seleccionando el método adecuado de aplicación y la dosis adecuada de ingrediente activo.

30

1 La dosis de ingrediente activo de esta invención de-
pende de las condiciones atmosféricas, el estado del terreno,
la forma de la composición, la época de la aplicación y el
5 método de aplicación así como de los tipos de plantas culti-
vadas y de malas hierbas y habitualmente está comprendida
entre 0,01 y 10 kg, preferiblemente 0,1 y 5 kg y especial-
mente 0,5 a 3 kg por hectárea en el tratamiento del terreno
y habitualmente se aplica a una concentración de 10 a 10.000
10 ppm, preferiblemente 100 a 5000 ppm y especialmente 250 a
3000 ppm de ingrediente activo.

 Cuando los compuestos de esta invención se utilizan
como herbicidas, pueden emplearse en la forma original y
también en forma de composiciones como gránulos, polvos mo-
15 jables, polvos espolvoreables, concentrados emulsionables,
polvos finos, polvos fluidos, suspensiones, etc, para comu-
nicar un mayor efecto.

 En la preparación de las composiciones herbicidas,
los compuestos de esta invención pueden mezclarse uniforme-
20 mente o disolverse en coadyuvantes adecuados tales como vehí-
culos sólidos como talco, bentonita, arcilla, caolín, tierra
de diatomeas, gel de sílice, vermiculita, cal, arena silícea,
sulfato amónico o urea; vehículos líquidos como alcoholes,
dioxano, acetona, ciclohexanona, metilnaftaleno o dimetilfor-
25 mamida; agentes tensoactivos como emulgentes; agentes dis-
persantes o agentes humectantes, tales como alquilsulfatos,
alquilsulfonatos, éteres polioxietilenglicólicos, éteres po-
lioxietilentalquilarílicos como éter polioxietilennonilfenó-
lico o monoalquilato de polioxietilensorbitano y carboxime-
30 tilcelulosa, goma arábiga y otros coadyuvantes.

 Las cantidades de los ingredientes activos, coadyuvan

1 tes y aditivos de las composiciones herbicidas de esta invención son ilustradas a continuación:

Polvo mojable

5 Ingrediente activo: 5 a 95 % en peso, preferiblemente 20 a 50 % en peso

Agente tensoactivo: 1 a 20 % en peso, preferiblemente 5 a 10 % en peso

Vehículo sólido: 5 a 85 % en peso, preferiblemente 40 a 70 % en peso.

10 El ingrediente activo se mezcla con el vehículo sólido y el agente tensoactivo y la mezcla se pulveriza.

Concentrado emulsionable

15 Ingrediente activo: 5 a 95 % en peso, preferiblemente 20 a 70 % en peso

Agente tensoactivo: 1 a 40 % en peso, preferiblemente 5 a 20 % en peso

Vehículo líquido; 5 a 90 % en peso, preferiblemente 30 a 60 % en peso.

20 El ingrediente activo se disuelve en el vehículo líquido y se mezcla con el agente tensoactivo.

Polvos espolvoreables

Ingrediente activo: 0,5 a 10 % en peso, preferiblemente 1 a 5 % en peso

25 Vehículo sólido: 99,5 a 90 % en peso, preferiblemente 99 a 95 % en peso

El ingrediente activo se mezcla con el vehículo sólido fino y la mezcla se pulveriza.

Gránulos

30 Ingrediente activo: 0,5 a 40 % en peso, preferiblemente 2 a 10 % en peso

1 Vehículo sólido: 99,5 a 60 % en peso, preferiblemente
98 a 90 % en peso.

El ingrediente activo se rocía sobre el vehículo sólido para formar el gránulo.

5 Pueden agregarse otros herbicidas a la composición herbicida de esta invención.

Los herbicidas adicionales adecuados son los siguientes: compuestos del tipo de ácido carboxílico como ácido 2,3,6-triclorobenzoico y sus sales, ácido 2,3,5,6-tetraclorobenzoico y sus sales, ácido 2-metoxi-3,5,6-triclorobenzoico y sus sales, ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico y sus sales, ácido 2-metil-3,6-diclorobenzoico y sus sales, ácido 2,3-dicloro-6-metilbenzoico y sus sales, ácido 2,4-diclorofenoxiacético y sus sales y ésteres, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético y sus sales y ésteres, ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético y sus sales y ésteres, ácido α -(2,4,5-triclorofenoxi)propiónico y sus sales y ésteres, ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)butírico y sus sales y ésteres, ácido 4-(2-metil-4-clorofenoxi)butírico y sus sales y ésteres, ácido 2,3,6-triclorofenilacético y sus sales, ácido 3,6-endoxohexahidroftálico, 2,3,5,6-tetraclorotereftalato de dimetilo, ácido tricloraacético y sus sales, ácido 2,2-dicloropropiónico y sus sales y ácido 2,3-dicloroisobutírico y sus sales; y compuestos del tipo de ácido carbámico tales como N,N-di-(n-propil)tiolcarbamato de etilo, N,N-di-(n-propil)tiolcarbamato de propilo, N-etil-N-(n-butil)tiolcarbamato de etilo, N-etil-N-(n-butil)tiolcarbamato de propilo, N,N-dietilditiocarbamato de 2-cloroalilo, N-metilditiocarbamato, hexahidro-1H-azepin-1-carbotioato de S-etilo, N,N-dietiltiolcarbamato de S-4-clorobencilo, N,N-di-sec-butiltiolcarbamato de S-bencilo, N-fe-

10
15
20
25
30

1 nilcarbamato de isopropilo, N-(m-clorofenil) carbamato de
isopropilo, N-(m-clorofenil) carbamato de 4-cloro-2-butilo,
N-(3,4-diclorofenil) carbamato de metilo y sulfanilcarbama-
to de metilo; compuestos de tipo fenólico como dinitro-O-
5 (sec-butil)fenol y sus sales y pentaclorofenol y sus sales;
compuestos del tipo de urea como 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,
10 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea, 3-(4-clorofenil)-
1-metoxi-1-metilurea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1,3-trimetil-
urea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dietilurea, 1-(2-metilciclo-
hexil)-3-fenilurea, 1-(5-ter-butil-1,3,4-triadiazol-2-il)-
1,3-dimetilurea, 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea,
15 3-(3-cloro-4-metoxifenil)-1,1-dimetilurea y dicloralurea;
compuestos del tipo de triazina tales como 2-cloro-4,6-bis-
(etilamino)-s-triazina, 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilami-
no-s-triazina, 2-cloro-4,6-bis(metoxipropilamino)-s-triazi-
na, 2-metoxi-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina, 2-metilmer-
20 capto-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-
25 (2-metoxietilamino)-6-isopropilamino-s-triazina, 2-(4-clo-
ro-6-etilamino-s-triazin-2-il) amino-2-metilpropionitrilo,
4-amino-6-ter-butil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5-(4H)-ona y
3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-s-triazin-2,4-(1H,3H)-
diona; compuestos de tipo éter tales como éter 2,4-dicloro-
30 4'-nitrodifenílico, éter 2,4,6-tricloro-4'-nitrodifenílico,

1 éter 2,4-dicloro-6-flúor-4'-nitrodifenílico, éter 3-metil-
4'-nitrodifenílico, éter 3,5-dimetil-4'-nitrodifenílico,
éter 2,4'-dinitro-4-trifluormetildifenílico, éter 2,4-di-
5 cloro-3'-metoxi-4'-nitrodifenílico, éter 2-cloro-4-trifluor-
metil-4'-nitrodifenílico, éter 2-cloro-4-trifluormetil-3'-
etoxi-4'-nitrodifenílico, éter 2-cloro-4-trifluormetil-3'-
carbetoxi-4'-nitrodifenílico y éter 2-cloro-4-trifluormetil-
3'-(1-carbetoxi)etoxi-4'-nitrodifenílico; compuestos del
10 tipo de anilida tales como N-(3,4-diclorofenil)propionami-
da, N-(3,4-diclorofenil)metacrilamida, N-(3-cloro-4-metil-
fenil)-2-metilpentamida, N-(3,4-diclorofenil)trimetilaceta-
mida; N-(3,4-diclorofenil)- α , α -dimetilvaleramida, N-isopro-
pil-N-fenilcloracetamida, N-n-butoximetil-N-(2,6-dietilfe-
15 nil)cloracetamida y N-n-metoximetil-N-(2,6-dietilfenil)clor-
acetamida; compuestos del tipo de uracilo tales como 5-bro-
mo-3-sec-butil-6-metiluracilo, 5-bromo-3-ciclohexil-1,6-di-
metiluracilo, 3-ciclohexil-5,6-trimetilenuracilo, 5-bromo-
3-isópropil-6-metiluracilo y 3-ter-butil-5-cloro-6-metilura-
20 cilo; compuestos del tipo de nitrilo tales como 2,6-diclo-
robenzonitrilo, difenilacetonitrilo, 3,5-dibromo-4-hidroxi-
benzonitrilo y 3,5-diyodo-4-hidroxibenzonitrilo; otros com-
puestos tales como 2-cloro-N,N-dialilacetamida, N-(1,1-dime-
25 til-2-propil)-3,5-diclorobenzamida, hidrazida de ácido ma-
leico, 3-amino-1,2,4-triazol, metanoarsonato monosódico,
metanoarsonato disódico, N,N-dimetil- α , α -difenilacetamida,
N,N-di(n-propil)-2,6-dinitro-4-trifluormetilanilina, N,N-
di(n-propil)-2,6-dinitro-4-metilanilina, N,N-di(n-propil)-
2,6-dinitro-4-metilsulfonilanilina, O-metilisopropil-fosfo-
30 ramidotioato de O-(2,4-diclorofenilo), ácido 4-amino-3,5,6-
tricloropiclínico, 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, disulfuro

1 de dimetoxicarbonilo, 2,2-dióxido de 3-isopropil-1H-2,1,3-
benzotiadiazin-4(3H)-ona, sal de 6,7-dihidrodipiridol[1,2-a:
2':1'-c]pirazinio, sal de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio,
3,4,5,6-tetrahidro-3,5-dimetil-2-tio-2H-1,3,5-tiadiazina,
5 metilsulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolinio, N-sec-
butil-2,6-dinitro-3,4-xilidina, N-sec-butil-4-ter-butil-2,6-
dinitroanilina, N³,N³-diethyl-2,4-dinitro-6-trifluormetil-
1,3-fenilendiamina, 1,1,1-trifluor-(4'-fenilsulfoni)meta-
nosulfono-O-toluidina, 2-(1-naftoxi)-N,N-diethylpropionamida,
10 2-ter-butil-4-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-
lin-5-ona, 4-cloro-5-metilamino-2-(α,α,α -trifluor-m-tolil)-
3(2H)-piridazinona, N-ciclopropilmetil- α,α,α -trifluor-2,6-
dinitro-N-propil-p-toluidina y N-fosfonometilglicina, etc.

15 Cuando el otro herbicida mencionado se mezcla con el
compuesto de esta invención, la relación de los compuestos
y la dosis de los mismos se seleccionan de acuerdo con las
selectividades y los efectos herbicidas de los compuestos
sobre las plantas cultivadas y con el control de las malas
hierbas nocivas tratadas con ellos.

20 A continuación se ilustran algunos ejemplos de pre-
parados de las composiciones herbicidas; sin embargo, los
tipos y las proporciones de los coadyuvantes no están limi-
tados a estos ejemplos y pueden ser variados teniendo en
cuenta las consideraciones convencionales en las composicio-
25 nes herbicidas.

Composición n° 1: Polvo mojable

Compuesto n° 1	30 % en peso
Alcohol (superior)sulfato sódico	5 % en peso
Arcilla	65 % en peso

30 Estos componentes se mezclan uniformemente y se pulve-

1

5

10

15

20

25

30

rizan para preparar un polvo mojable.

Composición n° 2: Concentrado emulsionable

Compuesto n° 2	25 % en peso
Eter polioxietilentalquil- arílico	10 % en peso
Dinaftilmetanosulfonato cálcico	5 % en peso
Xileno	60 % en peso

Estos componentes se mezclan uniformemente para preparar un concentrado emulsionable.

Composición n° 3: Gránulos

Compuesto n° 3	3 % en peso
Bentonita	40 % en peso
Arcilla	50 % en peso
Ligninsulfonato sódico	7 % en peso

Estos componentes se mezclan uniformemente y se pulverizan y después se amasan con agua, se granulan y se secan para preparar un granulado.

Composición n° 4: Polvos espolvoreables

Compuesto n° 4	2 % en peso
Arcilla	98 % en peso

Los componentes se mezclan y se pulverizan para preparar un polvo espolvoreable.

Composición n° 5: Polvo mojable

Compuesto n° 5	30 % en peso
Caolín	43 % en peso
Carbón blanco	20 % en peso
Alcohol polivinílico	5 % en peso
Polioxietilennonilfenol	2 % en peso

Estos componentes se mezclan uniformemente y se pulverizan para preparar un polvo mojable..

1

Composición n° 6: Concentrado emulsionable

Compuesto n° 6	50 % en peso
Polioxietilennonilfenol	5 % en peso
Alquilarilsulfonato	40 % en peso
Xileno	40 % en peso

5

Estos componentes se mezclan uniformemente para preparar un concentrado emulsionable.

Composición n° 7: Gránulos

Compuesto n° 7	5 % en peso
Arena silícea	92 % en peso
Carbón blanco	3 % en peso

10

Estos componentes se mezclan uniformemente, se pulverizan y después se amasan con agua, se granulan y secan para preparar un granulado.

15

Composición n° 8: Polvo espolvoreable

Compuesto n° 8	3 % en peso
Carbón blanco	2 % en peso
Caolín	95 % en peso

20

Estos componentes se mezclan y se pulverizan para preparar un polvo espolvoreable.

La actividad herbicida de los compuestos de esta invención será ilustrada mediante ciertos ensayos experimentales.

Experimento 1

25

Ensayo para plantas cultivadas y malas hierbas de secano en tratamiento del terreno de pre-emergencia (antes de la germinación).

30

Unas macetas de 600 cm² se llenan con tierra de secano y se siembran semillas de trigo, cebada, soja, rábano, cerreig y pata de gallina gigante a una profundidad de 0,5 cm.

1

Se diluye con agua cada uno de los concentrados emulsionables preparados de acuerdo con el método de la Composición n° 2, para dar la concentración específica del compuesto para la aplicación de un kilolitro/Ha y la solución diluida se rocía uniformemente sobre la superficie del terreno.

5

Veinte días después del tratamiento, se observó el efecto herbicida y la fitotoxicidad para las plantas cultivadas, clasificándolos como sigue:

Efecto herbicida o fitotoxicidad

10

- 10: Supresión completa del crecimiento
- 9: Supresión del crecimiento del 90 al 100 %
- 8: Supresión del crecimiento del 80 al 90 %
- 7: Supresión del crecimiento del 70 al 80 %
- 6: Supresión del crecimiento del 60 al 70 %
- 5: Supresión del crecimiento del 50 al 60 %
- 4: Supresión del crecimiento del 40 al 50 %
- 3: Supresión del crecimiento del 30 al 40 %
- 2: Supresión del crecimiento del 20 al 30 %
- 1: Supresión del crecimiento del 0 al 20 %
- 0: Efecto herbicida nulo

15

20

Tr.: Trigo

So.: Soja

Cg.: Cerreig (*panicum crussgalli linnaeus*)

25

Ce.: Cebada

Ra.: Rábano

Pg.: Pata de gallina gigante (*digitaria sanguinalis scopoli*)

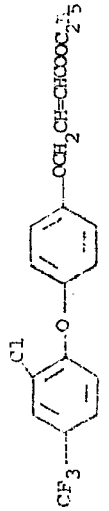
30



TABLA I

Resultados de un ensayo de tratamiento de pre-emergencia del terreno (en maceta)

Compuesto (ingrediente activo, kg/Ha)	Dosis	Tr.	Ce.	So.	Ra.	Cg.	Pg.
Compuesto n° 1	0,5	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 2	0,25	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 3	0,5	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 4	0,25	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 5	0,5	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 6	0,25	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 7	0,5	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 8	0,25	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 9	0,5	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 10	0,25	0	0	0	0	10	10
Compuesto de Referencia (A)	0,5	0	0	0	0	5	6
Compuesto de referencia (A)	0,25	0	0	0	0	1	3



1

5

10

15

20

25

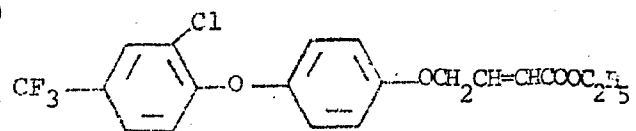
30

TABLA I

Resultados de un ensayo de tratamiento de pre-emergencia

Compuesto (ingrediente activo, kg/Ha)	Dosis	Tr.	Ce.	So.	Ra.	Cg
Compuesto n° 1	0,5	0	0	0	0	1
	0,25	0	0	0	0	1
Compuesto n° 2	0,5	0	0	0	0	1
	0,25	0	0	0	0	1
Compuesto n° 3	0,5	0	0	0	0	1
	0,25	0	0	0	0	1
Compuesto n° 4	0,5	0	0	0	0	1
	0,25	0	0	0	0	1
Compuesto n° 5	0,5	0	0	0	0	1
	0,25	0	0	0	0	1
Compuesto n° 6	0,5	0	0	0	0	1
	0,25	0	0	0	0	1
Compuesto n° 7	0,5	0	0	0	0	1
	0,25	0	0	0	0	1
Compuesto n° 8	0,5	0	0	0	0	1
	0,25	0	0	0	0	1
Compuesto n° 9	0,5	0	0	0	0	1
	0,25	0	0	0	0	1
Compuesto n° 10	0,5	0	0	0	0	1
	0,25	0	0	0	0	1
Compuesto de Referencia (A)	0,5	0	0	0	0	1
	0,25	0	0	0	0	1

Compuesto de referencia (A)

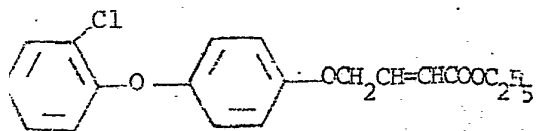


30

TABLA I

ensayo de tratamiento de pre-emergencia del terreno (en maceta)

<u>Ce.</u>	<u>So.</u>	<u>Ra.</u>	<u>Cg.</u>	<u>Pg.</u>
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	10	10
0	0	0	5	6
0	0	0	1	3



1 Los resultados obtenidos utilizando cada uno de los Compuestos núms. 11 a 26 fueron esencialmente similares a los Compuestos núms. 1 a 10.

Experimento 2

5 Ensayo para plantas cultivadas y malas hierbas de secano en un tratamiento de pre-emergencia del terreno.

Unas macetas de polietileno de 2000 cm² se llenan con tierra de secano y se siembran a una profundidad de 0,5 cm con semillas de arroz, maíz, trigo, soja, algodón, rábano, 10 cerreig, pata de gallina gigante, almorejo dentado, cañota y anserina (25 semillas para cada variedad).

Los concentrados emulsionables preparados por el método de la Composición n° 2 se diluyen con agua para dar 0,25, 0,125 y 0,625 kg/Ha del ingrediente activo y la solución diluída se rocía uniformemente sobre las superficies 15 del terreno, a razón de 200 ml por maceta.

Veinte días después del tratamiento, se observa el efecto herbicida y la fitotoxicidad sobre las plantas cultivadas y se clasifica como antes.

20 Cg: Cerreig (*panicum crus-galli linnaeus*)

Pg.: Pata de gallina gigante (*digitaria sanguinalis scopoli*)

Ad.: Almorejo dentado (*alopecurus aequalissobolewski var. amurensis ohwi*)

Cñ.: Cañota (*sorghum halepense*)

25 Cn.: Cenizo (*chenopodium album linnaeus var. centro-rubrum makino*)

30



TABLA II

Ensayos en el tratamiento de pre-emergencia del terreno (en maceta).

Proz	Maíz	Trigo	Soja	Algodón	Rábano	Cg.	Pg.	Ad.	Cñ.	Cn.
8	6	0	0	0	0	10	10	10	10	0
7	1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
2	0	0	0	0	0	9	10	10	10	0
8	7	0	0	0	0	10	10	10	10	0
6	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	0	9	10	10	10	0
6	4	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
0	0	0	0	0	0	9	10	10	10	0
4	3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
2	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
0	0	0	0	0	0	8	10	10	10	0
6	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
4	1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
1	0	0	0	0	0	8	10	10	10	0
3	3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
1	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
0	0	0	0	0	0	8	6	8	8	0
6	1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
1	0	0	0	0	0	8	10	10	10	0
5	3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
2	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
0	0	0	0	0	0	9	10	10	9	0

TABLA II (continuación)

Compuesto (Ingrediente activo, kg/Ha)	Dosis	Arroz	Maíz	Trigo	Soja	Algodón	Mábano	Cg.	Pg.	Ad.	Cñ.	Cn.
Compuesto n° 9	0,25	2	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	1	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	9	10	10	10	0
Compuesto n° 10	0,025	6	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	3	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	8	10	10	10	0
Compuesto de referencia(A)	0,25	0	0	0	0	0	0	2	3	2	0	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Compuesto de referencia(B)	0,25	0	0	0	0	0	0	1	2	1	0	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Compuesto de referencia(C)	0,25	0	0	0	0	0	0	4	5	2	1	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Compuesto de referencia(D)	0,25	0	0	0	0	0	0	3	4	2	1	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Nota:

Compuesto de referencia (A): El compuesto indicado en el Experimento 1.

Compuesto de referencia (B):

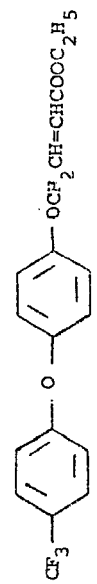


TABLA II (continuación)

Compuesto (Ingredien te activo, kg/Ha)	Dosis	Arroz	Maíz	Trigo	Soja	Algodón
5 Compuesto n° 9	0,25	2	0	0	0	0
	0,125	1	0	0	0	0
	0,0625	0	0	0	0	0
10 Compuesto n° 10	0,025	6	2	0	0	0
	0,125	3	0	0	0	0
	0,0625	0	0	0	0	0
15 Compuesto de referencia(A)	0,25	0	0	0	0	0
	0,125	0	0	0	0	0
	0,0625	0	0	0	0	0
20 Compuesto de referencia(B)	0,25	0	0	0	0	0
	0,125	0	0	0	0	0
	0,0625	0	0	0	0	0
25 Compuesto de referencia(C)	0,25	0	0	0	0	0
	0,125	0	0	0	0	0
	0,0625	0	0	0	0	0
30 Compuesto de referencia(D)	0,25	0	0	0	0	0
	0,125	0	0	0	0	0
	0,0625	0	0	0	0	0

Nota:

Compuesto de referencia (A): El compuesto indicado en el Experi

Compuesto de referencia (B):

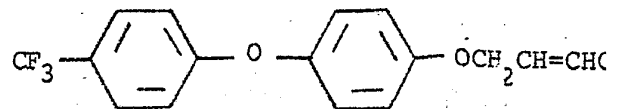
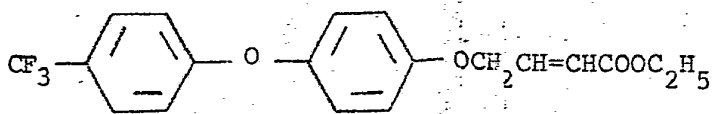


TABLA II (continuación)

Arroz	Maíz	Trigo	Soja	Algodón	Rábano	Cg.	Pg.	Ad.	Cñ.	Cn.
2	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
1	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
0	0	0	0	0	0	9	10	10	10	0
6	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
0	0	0	0	0	0	8	10	10	10	0
0	0	0	0	0	0	2	3	2	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	1	2	1	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	4	5	2	1	0
0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	3	4	2	1	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

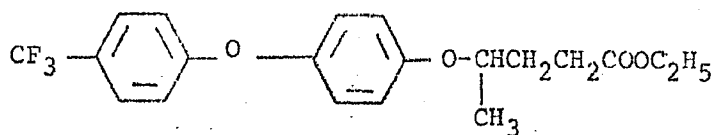
): El compuesto indicado en el Experimento 1.

):



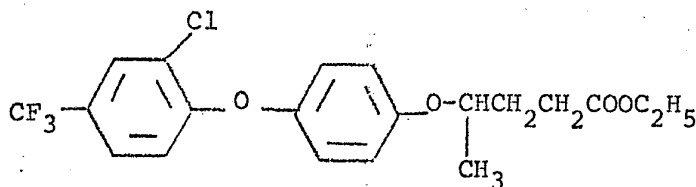
1

Compuesto de referencia (C):



5

Compuesto de referencia (D):



10

Los resultados obtenidos empleando cada uno de los Compuestos núms. 11 a 26 eran esencialmente similares a los de los Compuestos núms. 1 a 10:

Experimento 3

15

Ensayo para plantas cultivadas y malas hierbas de secano en un tratamiento del follaje (post-emergencia, después de la germinación).

Unas macetas de 600 cm² se llenaron con tierra de secano y se sembraron semillas de maíz, cebada, soja, rábano, cereig y pata de gallina gigante.

20

Los concentrados emulsionables preparados de acuerdo con el método de la Composición n° 2 se diluyeron con agua para dar la concentración específica del compuesto y la solución diluída se roció uniformemente a razón de un kilolitro/ha cuando las malas hierbas o gramíneas habían crecido hasta la fase de 2 a 2,5 hojas y las malas hierbas de hoja ancha habían crecido hasta la primera fase de divergencia.

25

Quince días después del tratamiento, se observó el efecto herbicida y la fitotoxicidad sobre las plantas cultivadas y se clasificó como se ha descrito antes.

30

Cg.: Cereig (*panicum crus-galli* linnaeus)

Pg.: Pata de gallina gigante (*digitaria sanguinalis* scopoli)

TABLA III

Resultados del ensayo del tratamiento del follaje (en maceta)

Compuesto	Concentración (ppm)	Trigo	Cebada	Soja	Albano	Cg.	Pg.
Compuesto n° 1	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 2	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 3	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 4	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 5	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 6	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 7	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 8	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 9	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Compuesto n° 10	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Compuesto de referencia (A)	500	0	0	0	0	4	5
	250	0	0	0	0	1	2
Compuesto de referencia (B)	500	0	0	0	0	3	4
	250	0	0	0	0	1	1
Compuesto de referencia (C)	500	0	0	0	0	3	3
	250	0	0	0	0	1	2
Compuesto de referencia (D)	500	0	0	0	0	2	2
	250	0	0	0	0	0	1

1

5

10

15

20

25

30

TABLA III

Resultados del ensayo del tratamiento del follaje

	Compuesto	Concentración (ppm)	Trigo	Cebada	Soja	Ra
1	Compuesto n° 1	500	0	0	0	
5		250	0	0	0	
	Compuesto n° 2	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
	Compuesto n° 3	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
10	Compuesto n° 4	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
	Compuesto n° 5	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
15	Compuesto n° 6	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
	Compuesto n° 7	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
	Compuesto n° 8	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
20	Compuesto n° 9	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
	Compuesto n° 10	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
25	Compuesto de referencia (A)	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
	Compuesto de referencia (B)	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
	Compuesto de referencia (C)	500	0	0	0	
		250	0	0	0	
30	Compuesto de referencia (D)	500	0	0	0	
		250	0	0	0	

1 Los compuestos de referencia (A), (B), (C) y (D) son los indicados en el Experimento 2.

5 Los resultados obtenidos utilizando cada uno de los Compuestos núms. 11 a 26 fueron esencialmente similares a los de los Compuestos núms. 1 a 10.

Experimento 4

Ensayo para plantas cultivadas y malas hierbas de secano en el tratamiento del follaje de post-emergencia.

10 Unas macetas de polietileno de 2000 cm² se llenaron con tierra de secano y se sembraron semillas de arroz, maíz, trigo, soja, algodón, rábano, cerreig, pata de gallina, almorejo dentado, cañota y cenizo (25 semillas para cada planta).

15 Los concentrados emulsionables preparados de acuerdo con el método de la Composición n° 2 se diluyeron con agua para dar unas concentraciones de 125, 62,5 y 31,25 ppm y la solución diluída se roció uniformemente a razón de 200 ml por maceta, cuando las plantas habían crecido hasta la fase de 2 a 4 hojas.

20 Diez días después del tratamiento, se observó el efecto herbicida y la fitotoxicidad sobre las plantas cultivadas y se clasificó como antes.

Cg.: Cerreig (*panicum crus-galli linnaeus*)

25 Pg.: Pata de gallina gigante (*digitaria sanguinalis scopoli*)

Ad.: Almorejo dentado (*alopecurus aequalis sobolewski var. amurensis ohwi*)

Cñ.: Cañota (*sorghum halepense*)

Cn.: Cenizo (*chenopodium album linnaeus var. centrorubrum makino*).

30

TABLA IV

Resultados de los ensayos del tratamiento de post-emergencia del follaje (en macetas)

Compuesto	Concentración (ppm)	Arroz	Maíz	Trigo	Soja	Algodón	Rábano	Cg.	Pg.	Ad.	Cñ.	Cn
Compuesto n°1	125	8	4	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	2	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	9	10	10	10	0
Compuesto n°2	125	8	5	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	3	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	10	9	10	9	0
Compuesto n°3	125	3	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
Compuesto n°4	125	0	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	8	9	10	10	0
Compuesto n°5	125	4	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	8	9	9	10	0
Compuesto n°6	125	0	4	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	2	0	0	0	0	8	7	8	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	4	5	7	8	0
Compuesto n°7	125	4	1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	2	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	10	9	10	10	0
Compuesto n°8	125	5	4	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	2	1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	10	8	10	8	0
Compuesto n°9	125	3	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	10	9	9	10	0

TABLA IV

Resultados de los ensayos del tratamiento de post-emergencia

	<u>Compuesto</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Arroz</u>	<u>Maíz</u>	<u>Trigo</u>	<u>Soja</u>	<u>Algodón</u>	<u>Rábano</u>
1								
5	Compuesto n°1	125	8	4	0	0	0	0
		62,5	2	2	0	0	0	0
		31,25	0	0	0	0	0	0
	Compuesto n°2	125	8	5	0	0	0	0
		62,5	3	2	0	0	0	0
10		31,25	0	0	0	0	0	0
	Compuesto n°3	125	3	2	0	0	0	0
		62,5	0	0	0	0	0	0
		31,25	0	0	0	0	0	0
	Compuesto n°4	125	0	2	0	0	0	0
15		62,5	0	0	0	0	0	0
		31,25	0	0	0	0	0	0
	Compuesto n°5	125	4	2	0	0	0	0
		62,5	0	1	0	0	0	0
		31,25	0	0	0	0	0	0
20	Compuesto n°6	125	0	4	0	0	0	0
		62,5	0	2	0	0	0	0
		31,25	0	0	0	0	0	0
	Compuesto n°7	125	4	1	0	0	0	0
		62,5	2	0	0	0	0	0
25		31,25	0	0	0	0	0	0
	Compuesto n°8	125	6	4	0	0	0	0
		62,5	2	1	0	0	0	0
		31,25	0	0	0	0	0	0
	Compuesto n°9	125	3	0	0	0	0	0
30		62,5	0	0	0	0	0	0
		31,25	0	0	0	0	0	0

TABLA IV

ros del tratamiento de post-emergencia del follaje (en macetas)

<u>iz</u>	<u>Trigo</u>	<u>Soja</u>	<u>Algodón</u>	<u>Rábano</u>	<u>Cg.</u>	<u>Pg.</u>	<u>Ad.</u>	<u>Cñ.</u>	<u>Cn</u>
1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	9	10	10	10	0
5	0	0	0	0	10	10	10	10	0
2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
9	0	0	0	0	10	9	10	9	0
2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	8	9	10	10	0
2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	8	9	9	10	0
1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
2	0	0	0	0	8	7	8	10	0
3	0	0	0	0	4	5	7	8	0
2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	10	9	10	10	0
1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	10	8	10	8	0
3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
3	0	0	0	0	10	9	9	10	0

TABLA IV (continuación)

Compuesto	Concentración (ppm)	Arroz	Maíz	Trigo	Soja	Algodón	Tabaco	Cg.	Pg.	Ad.	Cñ.	Cn.
Compuesto n° 10	125	5	4	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	1	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	10	8	10	8	0
Compuesto de referencia (A)	125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Compuesto de referencia (B)	125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Compuesto de referencia (C)	125	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Compuesto de referencia (D)	125	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

1

5

10

15

20

25

30

1 Los compuestos de referencia (A), (B), (C) y (D) son los indicados en el Experimento 2.

5 Los resultados obtenidos utilizando cada uno de los Compuestos núms. 11 a 26 eran esencialmente similares a los nuevos Compuestos núms. 1 a 10.

Ensayo de resistencia a la lluvia

Malas hierbas:

Cerreig: fase de 3,8 a 4 hojas, 21 a 25 cm

10 Pata de gallina gigante: fase de 3 a 3,5 hojas, 5 a 10 cm.

Ingrediente activo:

Siguiendo el método de preparación n° 2, se preparó un concentrado emulsionable empleando el compuesto n° 2.

Condiciones de lluvia:

15 Se dejó caer una lluvia artificial durante 20 minutos al cabo de 30 minutos, 3 horas, 6 horas o 24 horas después del tratamiento, en una proporción de 5 mm.

Métodos de ensayo:

20 Una solución del ingrediente activo a una concentración específica se roció uniformemente a razón de 100 litros/10 áreas. Después se dejó caer la lluvia artificial en las condiciones de un aparato de lluvia artificial.

Observación:

25 Se observaron los grados de actividad herbicida al cabo de 15 días después del tratamiento y se compararon con los de las secciones en las que no se había hecho llover.

Resultados de los ensayos:

30 El índice del efecto herbicida fué de 5 en el caso de lluvia a unos 30 minutos después del tratamiento con 500 ppm de la solución sobre cerreig, mientras que el índice del

1 efecto herbicida fué de 5 en los casos de ausencia de lluvia y de caída de lluvia al cabo de 3 horas o más después del tratamiento con 500 ppm de la solución sobre cerreig.

5 El índice del efecto herbicida fué 2,5 en todos los casos de lluvia y no lluvia después del tratamiento con 100 ppm de la solución sobre pata de gallina gigante.

La resistencia a la lluvia del ingrediente activo resultó notablemente elevada.

10 Los ensayos del efecto herbicida de los Compuestos núms. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 se realizaron en un terreno de secano en el que habían crecido naturalmente cañota, grama común y otras malas hierbas gramíneas tales como pata de gallina y cerreig al cabo de 21 días de haber sembrado semillas de soja, aplicando por aspersión cada solución de cada ingrediente activo a razón de 500 litros/Ha. Las fases de crecimiento de las malas hierbas y de la soja eran las siguientes:

20	Soja:	fase de 2 hojas
	Cañota:	fase de 2,5-4 hojas
	Grama común:	fase de 5-6 hojas
	Pata de gallina gigante :	fase de 3,5-5 hojas
	Cerreig:	fase de 3,5-4 hojas.

25 Los efectos herbicidas resultaron excelentes sin ninguna fitotoxicidad para la soja.

30 Los ensayos de los efectos herbicidas de los Compuestos núms. 1, 2, 3 y 6 se realizaron en un campo de secano en el que había crecido naturalmente hierba torpedo, mijo y otras malas hierbas gramíneas tales como pata de gallina gigante y cerreig al cabo de los 21 días de sembrar semillas

1 de algodón, mediante aplicación por aspersión de cada una de las soluciones de ingrediente activo a razón de 500 litros/Ha. Las fases de crecimiento de las malas hierbas y del algodón eran las siguientes:

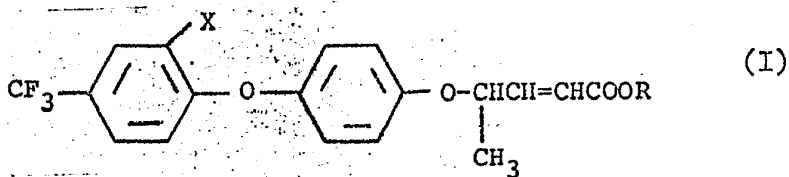
- 5 Algodón: fase de 2 hojas
- Hierba torpedo (panicum repens l.): fase de 3,5-4 hojas
- Gramma (paspalum conjugatum berg) : fase de 3-4 hojas
- 10 Pata de gallina gigante (digitaria sanguinalis scopoli) : fase de 3,5-4 hojas
- Cerreig (panicum crus-galli linnaeus) fase de 3,5-4 hojas.

Los efectos herbicidas fueron excelentes sin ninguna fitotoxicidad para el algodón.

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

REIVINDICACIONES

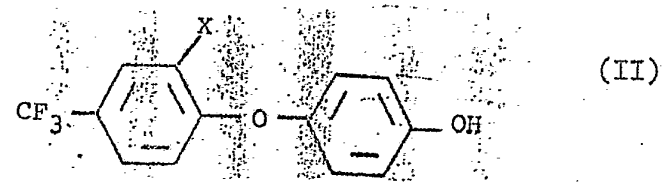
1.- Un procedimiento para la producción de un derivado de ácido trifluormetilfenoxi-fenoxi-crotónico de fórmula:



25 donde X representa un átomo de hidrógeno o de halógeno y R representa un grupo alquilo, haloalquilo, alquenoilo, haloalquenoilo o alquinilo; cuyo procedimiento

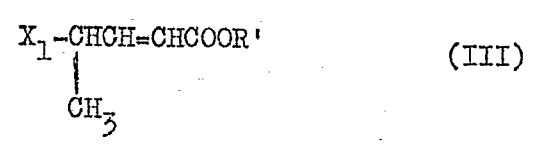
a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula

1



5

con un compuesto de fórmula



10

donde X_1 es un átomo de halógeno y R' es R , R_1 o H , siendo R_1 distinto de R y representa un grupo alquilo, haloalquilo, alquénilo haloalquénilo o alquínilo;

15

b) opcionalmente cuando R' es R_1 hacer reaccionar el producto de la etapa anterior con un alcohol de fórmula $R-OH$.

20

2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN DERIVADO DE ACIDO TRIFLUORMETIL-FENOXI-FENOXI-CROTONICO.

25

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cuarenta y una páginas mecanografiadas.

30

Madrid, 20 de Septiembre de 1978
BERNARDO UNGRIA
P.P.