

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



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

(CASE 5-11395/+)

PATENTE DE INVENCION

(18) ES	(19) NUMERO	(20) A 1
(21)	474470	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	24 OCT. 1978	

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
12961/77	25 Octubre 1977	Suiza

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

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES DE ACIDO FENOXI-FENOXI-ALCANCARBOXILICO"

(71) SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY A.G.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Otto Rohr, Dr. Georg Pissiotas y Dr. Beat Böhner.

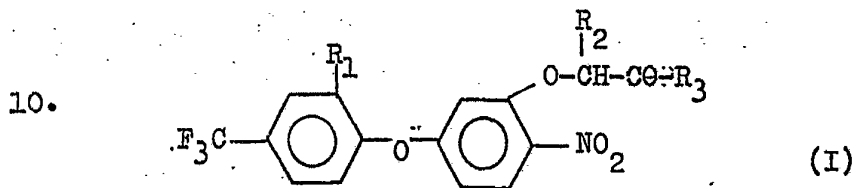
(73) TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY A.G.

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a nuevos ésteres de acción herbicida del ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico, a agentes que contienen como materias activas estos nuevos compuestos y al empleo de ellos para la 5. lucha selectiva contra las malas hierbas en las plantaciones de cultivo o para la regulación del crecimiento de los vegetales.

Las nuevas materias activas corresponden a la fórmula I



En esta fórmula:

15. R_1 significa hidrógeno, un átomo de halógeno o el grupo ciano,
- R_2 significa hidrógeno o un grupo alquílico de C_1-C_4 ,
- R_3 significa un radical $-OR_4$ o $-SR_5$,
20. R_4 significa un radical alquílico de C_1-C_{12} que está substituído por halógeno o por ciano o interrumpido una o más veces por oxígeno o azufre; un radical alquénfilico de C_3-C_{12} , alquinílico de C_3-C_{12} o ciclo-

- alquílico de C_3-C_{12} ; un radical fenílico o bencílico insustituído o que está sustituido una o más veces por halógeno, por alquilo de C_1-C_4 , por alcoxilo de C_1-C_4 , por alquiltio de C_1-C_4 , por nitro, por ciano o por trifluorometilo; o un radical heterocíclico de 5 ó 6 eslabones,
5. y
- R_5 significa un radical alquílico de C_1-C_{12} , insustituído, o lo mismo que R_4 .
- 10.

En esta fórmula los radicales alquílicos, alquénílicos o alquínílicos pueden ser lineales o ramificados. Los átomos de halógeno son preferentemente cloro o bromo. Ejemplos de radicales heterocíclicos de 5 ó 6 eslabones son furano, pirano, pirrol, pirrolidina, piridina, piperidina, pirazol, pirazolidina, pirimidina, piperidina, oxazolidina, oxazol, morfolina, tiazol, tiazolidina, etc. Estos radicales están con ventaja ligados al oxígeno o al azufre que los une con el resto de la molécula por medio de un átomo de carbono.

15.

20.

Materias activas herbicidas a base de éteres difenílicos sustituidos se conocen por diversas patentes; así, en la copia pública de solicitud de patente alemana n° 2.311.638 y en la patente suiza n° 424.326 se describen éteres difenílicos de acción herbicida. Estos compuestos manifiestan, o bien acción

25.

herbicida extraordinariamente fuerte (DOS 2.311.638) con escasa selectividad, o bien acción unilateral, por ejemplo contra las malas hierbas dicotiledóneas únicamente.

5. Sorprendentemente, las nuevas materias activas de la fórmula I despliegan, no sólo acción excelente contra las malas hierbas monocotiledóneas y las dicotiledóneas, sino también selectividad aguda en la cebada, el trigo y el arroz, sobre todo en la aplicación en postemergencia.

10. Este invento descubre un nuevo grupo de derivados de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico capaces de influir en pequeñas cantidades de aplicación en el crecimiento de las plantas de manera ventajosa para la agricultura.

15. Las nuevas materias activas de la fórmula I a las que atañe este invento tienen acción herbicida general, no dirigida específicamente contra las hierbas, sobre todo en el uso en postemergencia, y pueden utilizarse como herbicidas en los cultivos monocotiledóneos y en los dicotiledóneos. También poseen efectos favorables de regulación del crecimiento (inhibición del desarrollo) e inhiben principalmente el crecimiento de las plantas dicotiledóneas. Ejemplos de la aplicación provechosa de los compuestos de este invento son:

20. - la reducción del crecimiento vegetativo en la soja y leguminosas semejantes, que contribuye a incrementar el rendimiento de este cultivo,

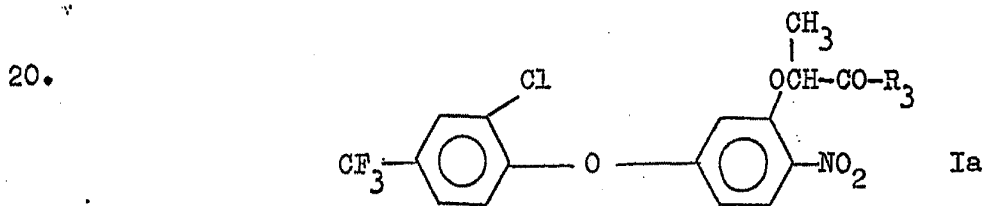
25.

- la inhibición del crecimiento indeseado de los pimpollos adventicios en el tabaco cuyo brote principal ha sido cortado, lo que beneficia la formación de hojas más grandes y más bellas,
- 5. - la inhibición del crecimiento de la hierba y de las plantas dicotiledóneas, como árboles frutales, árboles de adorno, matas y setos, con el fin de ahorrar trabajo de corte,
- la desecación de plantas (algodón, patatas) antes de su recolección,
- 10. - la deshojadura de las plantas de algodón antes de su recolección.

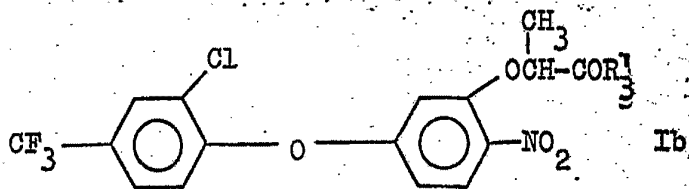
Los compuestos de la fórmula I son divisibles en diversos grupos que comprenden los compuestos de mejor aptitud para el uso que se desee.

15.

Cada uno de estos grupos comprende materias activas de constitución química semejante y corresponden a las fórmulas siguientes:



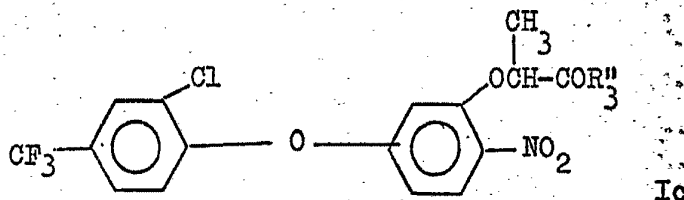
En esta fórmula, R_3 tiene el mismo significado que en la fórmula I.



5.

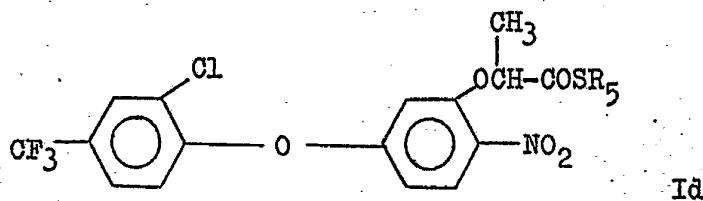
En esta fórmula, R'_3 significa un radical alquenoiloxílico o alquenoiltio de C_3-C_{12} o un radical alquinoxílico o alquinoxiltio de C_3-C_{12} .

10.



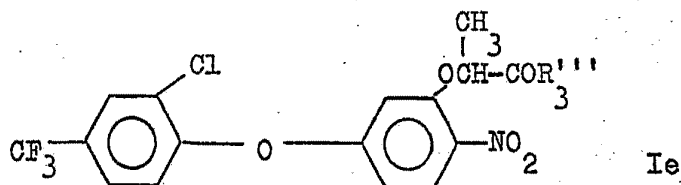
En esta fórmula, R''_3 significa un radical alcoxílico o alquiltio de C_2-C_{12} interrumpido una o más veces por oxígeno o por azufre.

15.



En esta fórmula, R_5 tiene el mismo significado que en la fórmula I.

20.

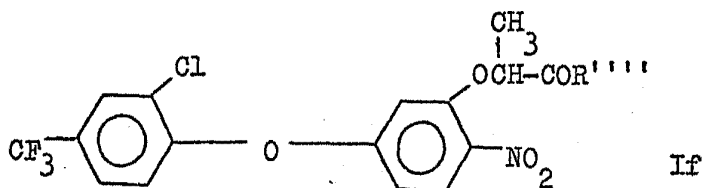


25.

En esta fórmula, R'''_3 significa un radical fenoxílico, feniltio, benciloxílico o benciltio, insustituído o

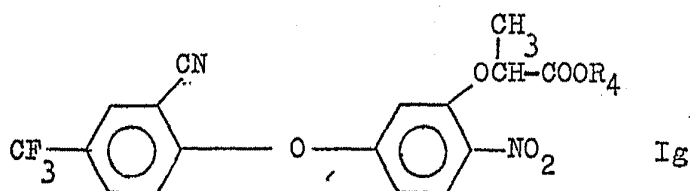
que está substituído una o más veces por halógeno, por alquilo de C₁-C₄, por alcoxilo de C₁-C₄, por alquiltio de C₁-C₄, por nitro, por ciano o por trifluorometilo.

5.



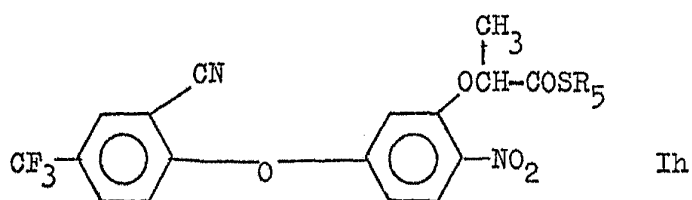
En esta fórmula, R₃''' significa un radical alcoxi-lico o alquiltio de C₁-C₁₂ substituído por halógeno o por ciano.

10.



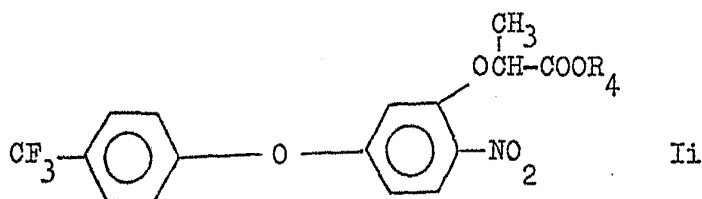
En esta fórmula, R₄ tiene el mismo significado que en la fórmula I.

15.

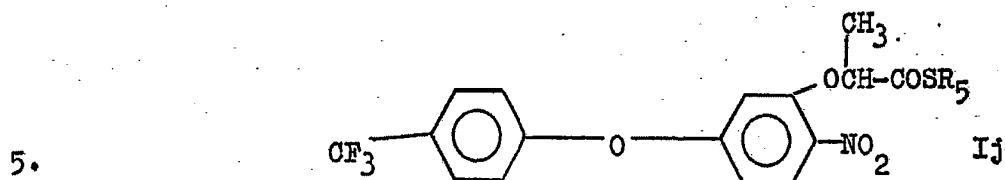


20.

En esta fórmula, R₅ tiene el mismo significado que en la fórmula I.



En esta fórmula, R_4 tiene el mismo significado que en la fórmula I.

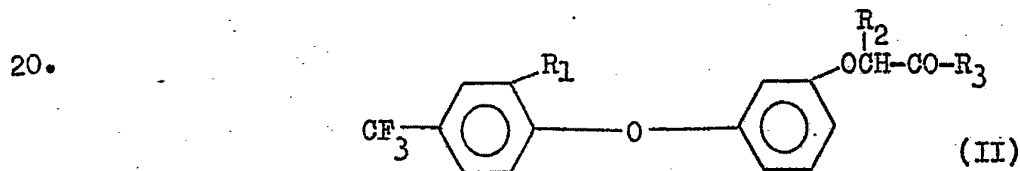


En esta fórmula, R_5 tiene el mismo significado que en la fórmula I.

10. Los ésteres de ácido fenoxi-fenoxi-alcan-carboxílico de este invento son poco tóxicos para los animales de sangre caliente y su uso no puede ocasionar problemas. Las cantidades de aplicación propuestas se hallan entre 0,1 y 5 kg por hectárea.

15. La producción de los nuevos compuestos de la fórmula I se efectúa por reacciones ya de sí conocidas de la síntesis química.

Según un primer procedimiento, se nitrán ésteres de ácido meta-(4-trifluorometilfenoxi)-fenoxi-carboxílico de la fórmula II

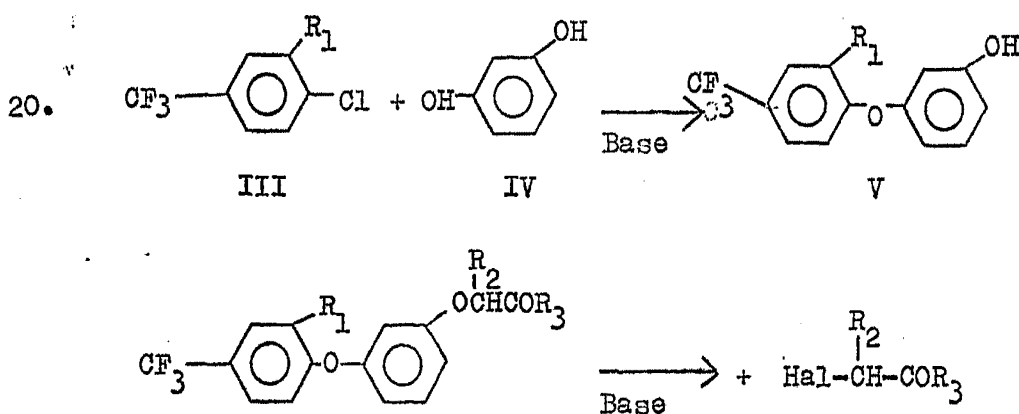


en la que

R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que en la fórmula I.

5. La nitración se realiza por medio de ácido nítrico y ácido sulfúrico a temperatura baja, de -20°C a $+20^{\circ}\text{C}$, en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo en un hidrocarburo clorado. Se emplea sólo un poco más de la cantidad equimolar de ácido nítrico. De este modo se logra llevar el grupo nitro casi exclusivamente a la posición ortho deseada respecto al radical de éster oxicarboxílico.

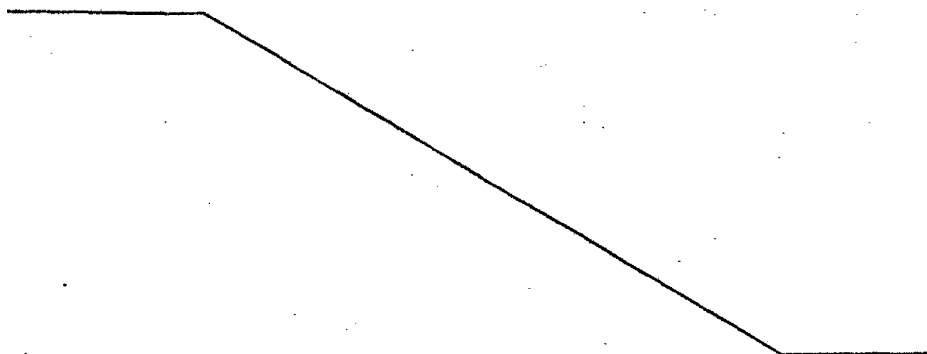
10. Las materias de partida de la fórmula II pueden sintetizarse, siempre que no sean ya conocidas (por ejemplo, por la DOS 2.639.796 ó 2.732.442 o respectivamente la solicitud de patente suiza n° 9321/76), por condensación de un para-halogentrifluorometilbenzeno (III) con resorcina (IV) y condensación consecutiva con un éster α -halogencarboxílico del meta-(4-trifluorometilfenoxi)-fenol (V) obtenido, según el esquema:

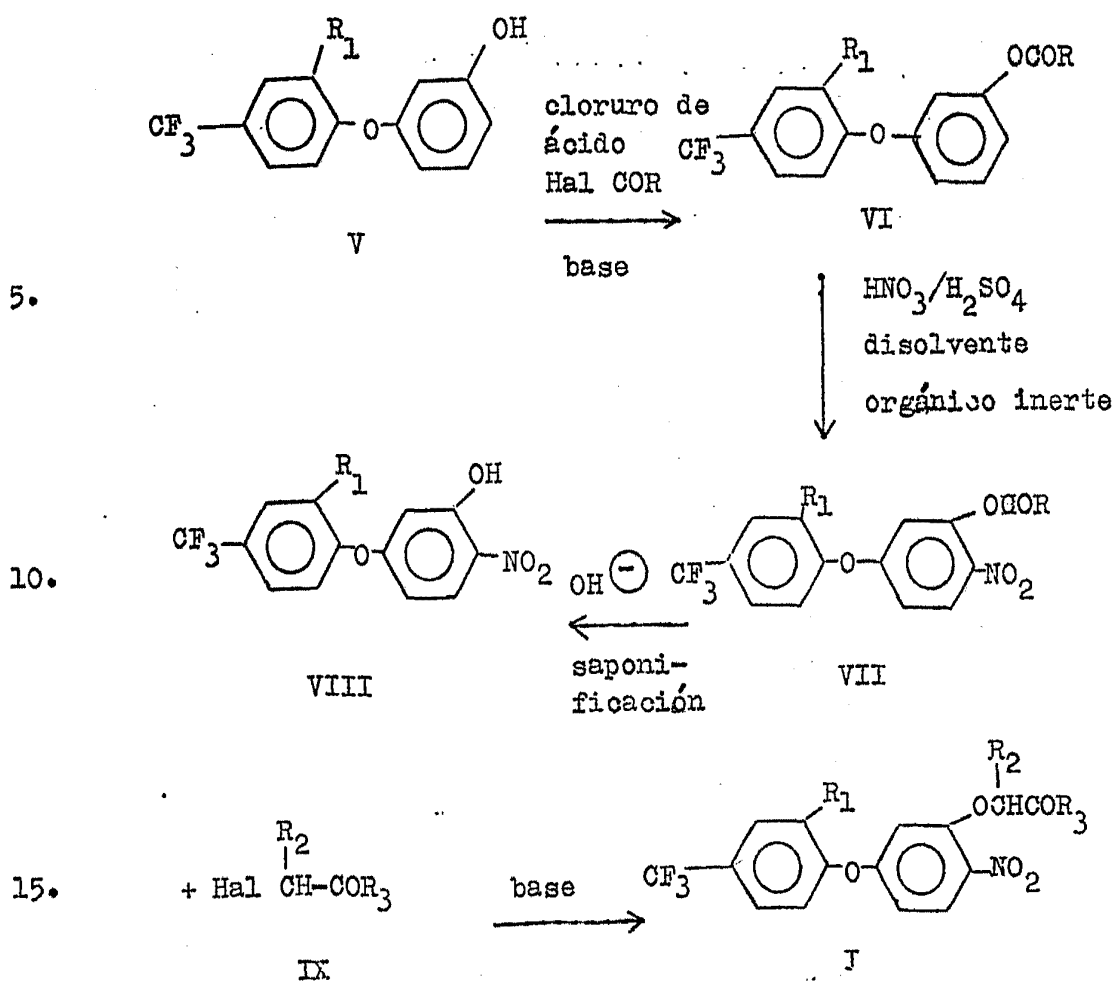


En estas fórmulas, R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que en la fórmula I, mientras que Hal representa un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo.

5. Según un segundo procedimiento, los compuestos de la fórmula I se sintetizan proveyendo de un grupo protector el grupo hidroxílico libre en el meta-(4-trifluorometilfenoxi)-fenol de la fórmula V anterior, por ejemplo mediante esterificación con un haluro de acilo (cloruro de acetilo) en presencia de una base, y nitrando luego el éter difenílico así acetilado (VI), a temperatura baja y en un disolvente orgánico inerte, con la cantidad equimolar de ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico. El éter difenílico nitrado y acilado (VII) que así se obtiene se saponifica entonces en medio básico, para formar el éter meta-hidroxidifenílico (VIII), el cual a su vez puede ser condensado con un éster α -halogencarboxílico (IX) para formar un éster meta-(4-trifluorometil-fenoxi)-ortho-nitro-oxicarboxílico de la fórmula I.
- 10.
- 15.
- 20.

La sucesión por etapas de este procedimiento puede representarse por medio del esquema reaccional siguiente:





En estas fórmulas, R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que en la fórmula I, Hal representa un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo, y R es un radical alquílico de C_1-C_4 . Los componentes de la reacción se incluyen en estas etapas del procedimiento en las cantidades más estequiométricas que sea posible.

Las reacciones se efectúan ventajosamente en presencia de disolventes orgánicos que sean inertes para los componentes de la reacción. En las etapas de nitración, la temperatura ha de mantenerse lo más baja que sea posible. En las etapas de saponificación y condensación, está indicada una gama de temperatura desde la

temperatura del ambiente hasta el punto de ebullición de la mezcla de disolventes.

5. En ciertas etapas de condensación en las que escapa un átomo de halógeno o respectivamente se forma ácido halohídrico, debe añadirse a la reacción la cantidad correspondiente de un aceptor de ácido.

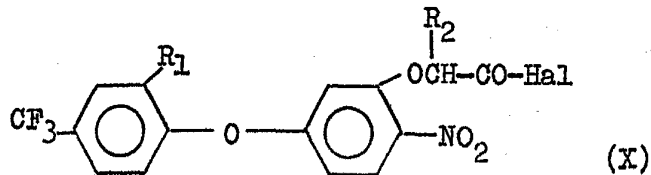
Terminada la reacción, se aísla el producto final, por ejemplo separando por destilación el disolvente y vertiendo el residuo en agua de hielo.

10. Como disolventes para estas reacciones entran en cuenta sobre todo los disolventes orgánicos apróticos o las mezclas de disolventes que, aunque disuelven los componentes de la reacción, no reaccionan con ellos. Ejemplos son el ácido acético, el acetato de etilo, las cetonas, los hidrocarburos halogenados, la dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo y asimismo éteres de punto de ebullición más alto.
- 15.

20. Las materias de partida son en parte conocidas. Las materias de partida no descritas de estas fórmulas pueden sintetizarse por los procedimientos y las técnicas que son habituales. Por ejemplo, los fenoxi-fenoles pueden sintetizarse por los métodos descritos en J. Am. Chem. Soc. 61, 2702 (1939), o en Chem. Abstr. 54, 922^h (1960), a partir de éter monoalquílico de resorcina y para-halogen-trifluorometilbenceno.
- 25.

Los ésteres de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico de la fórmula I se sintetizan también haciendo reaccionar un haluro de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico de la fórmula X

5.



en la que

10.

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en la fórmula I y

Hal representa un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo,

con un alcohol de la fórmula

15.



o un tiol de la fórmula



donde

R_4 y R_5 tienen el mismo significado que en la fórmula I,

20.

en un disolvente orgánico y en presencia de un aceptor de ácido.

Como disolventes entran en cuenta casi todos los disolventes orgánicos que, aunque disuelvan los componentes de la reacción, no reaccionen con ellos, como por ejemplo los éteres, las cetonas, ciertos

25.

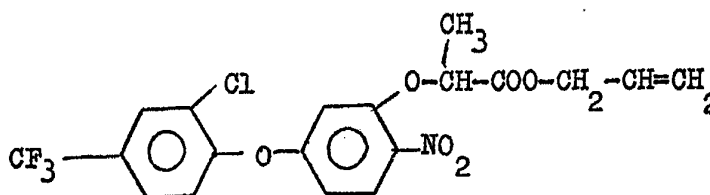
ésteres estables, hidrocarburos líquidos tanto alifáticos como aromáticos y asimismo hidrocarburos clorados. Como aceptores de ácido se utilizan preferentemente trialkilaminas, siempre que la solubilidad lo permita; pero también hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos o soluciones de amoníaco.

5. Las materias de partida de la fórmula X se sintetizan de la mejor manera por saponificación de un éster ya existente de la fórmula I, para formar el ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico libre, el cual se hace reaccionar luego con un agente de halogenación, como el cloruro de tionilo, el bromuro de tionilo, el oxiclорuro de fósforo, el oxibromuro de fósforo, el pentacloruro o pentabromuro de fósforo o el cloruro o bromuro de sulfonilo, para formar el respectivo cloruro de ácido.

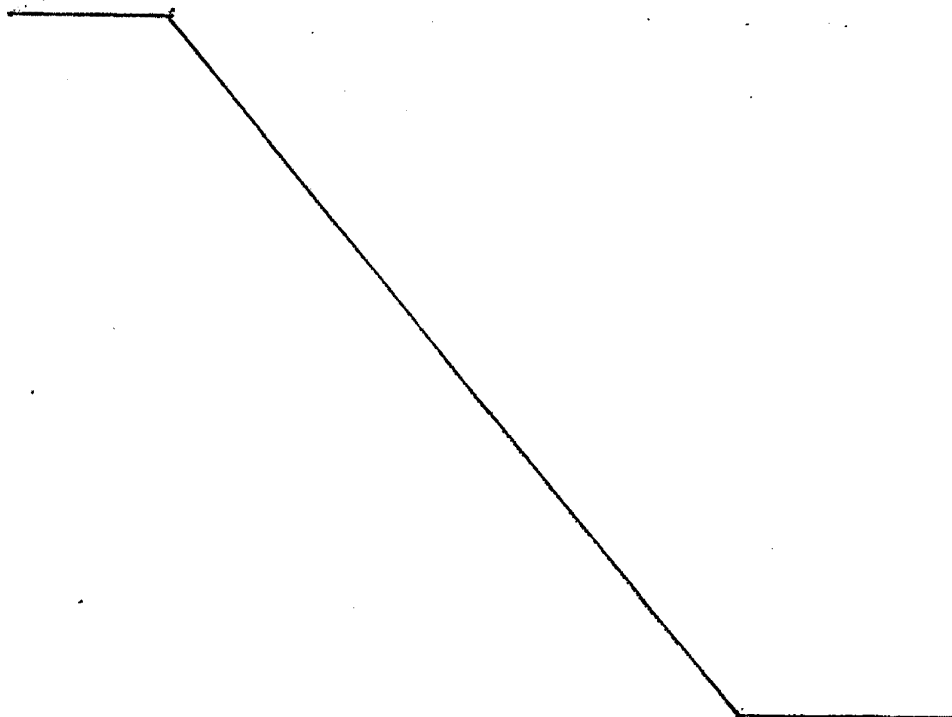
10. El ejemplo que sigue ilustra la síntesis de un éster de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico de la fórmula I. Otros compuestos sintetizados de modo correspondiente están reseñados en la tabla que le sigue. Los datos de temperatura se refieren siempre a grados centígrados y las partes o los porcentajes se entienden en peso.

Ejemplo

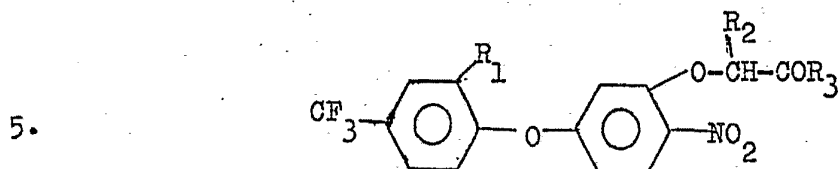
25. Ester alílico del ácido 2-(2-nitro-5-(2'-cloro-4'-trifluorometilfenoxi)-fenoxi)-propiónico



5. A una solución de 42,5 g de cloruro de ácido α -{2-nitro-3-(2'-cloro-4'-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}-propiónico y 12 g de alcohol alílico en 150 cc de tolueno se añaden a gotas 20 g de trietilamina, a temperatura de 5° a 15° C. Se sigue agitando a la
10. temperatura del ambiente durante la noche y a continuación se trata con 50 cc de agua la mezcla reaccional y se separa la fase orgánica. Se seca ésta sobre sulfato sódico y se excluye por destilación el disolvente. Destilando en alto vacío se obtienen 20,8 g de
15. un aceite espeso, con punto de ebullición de 200°-210° C a 0,04 Torr.



De manera análoga se sintetizan los compuestos de la fórmula I



siguientes:

10.	No.	R ₁	R -O-CH-COR ₃	Constante física
	1	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	p.eb. 200-210°/ 0,04 Torr
15.	2	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	p.eb. 192-204°/ 0,05 Torr
	3	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	p.f. 74-76°
	4	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	p.f. 119-121°
20.	5	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COSCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	aceite, viscoso
	6	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COSCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	aceite viscoso
	7	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCHCOSCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	aceite viscoso
25.				

Nº	R ₁	R ₂ -O-CH-COR ₃	Constante física
5.	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCHCOOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	aceite, viscoso
	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	aceite, viscoso
10.	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ -\text{OCH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	
	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$	
	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOH} \end{array}$	
15.	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COSC}_2\text{H}_5 \end{array}$	
	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COSCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	
	CN	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	
20.	CN	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}\equiv\text{CH} \end{array}$	
	CN	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$	
25.	CN	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ -\text{OCH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \end{array}$	

Nº	R ₁	R ₂ -O-CH-COR ₃	Constante física
5.	19	CN $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COSCH}_3 \end{array}$	
	20	CN $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COSC}_2\text{H}_5 \end{array}$	
	21	CN $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COSCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	
10.	22	Cl $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	p.eb. 230° 0,001 Torr
	23	Cl $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOH} \end{array}$	aceite, viscoso
	24	Cl $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	p.f. 64-67°
15.	25	Cl $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COCC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3 \end{array}$	aceite, viscoso
	26	Cl $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	aceite, viscoso
	27	H $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	
20.	28	H $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	
	29	CN $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	
	30	CN $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	
	31	Cl $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{Cl} \end{array}$	aceite, viscoso
25.	32	Cl $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{OCH}-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{CN} \end{array}$	aceite, viscoso

El invento atañe también a agentes herbi-
cidas y reguladores del crecimiento vegetal que con-
tienen una nueva materia activa de la fórmula I, así
como al procedimiento para combatir las malas hierbas
5. en preemergencia y postemergencia y para inhibir el
desarrollo vegetativo de las plantas monocotiledóneas
y dicotiledóneas, especialmente de las hierbas, los
cereales, la soja y los pimpollos adventicios del
tabaco.

10. Los agentes conformes a este invento pueden
hallarse en las formulaciones habituales.

La preparación de los agentes conformes a
este invento se realiza de manera ya de sí conocida,
por mixturación y molturación íntimas de materias ac-
15. tivas de la fórmula I con materias de vehículo apropia-
das, eventualmente con adición de dispersantes o disol-
ventes que sean inertes para las materias activas. Estas
pueden hallarse y aplicarse en las formas de elabora-
ción siguientes:

20. Formas de elaboración Agentes de espolvoreo, agentes
sólidas: de esparcimiento, granulados,
granulados de envoltura, gra-
nulado de impregnación y gra-
nulado homogéneo

25. Concentrados de materia
activa dispersables en
agua: Polvos para aspersiones (povos
humectables), pastas, emulsiones

Formas de elaboración
líquidas: Soluciones.

El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95 %, preferentemente entre 1 y 80 %. Las formas de elaboración pueden diluirse hasta incluso 0,001 %. Las cantidades de aplicación importan normalmente de 0,1 a 10 kg de SA/ha, preferentemente de 0,25 a 5 kg de SA/ha. Las materias activas de la fórmula I pueden formularse de la manera siguiente, por ejemplo (las "partes" significan aquí partes en peso):

10. Concentrado de emulsión

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

25 partes de éster alílico de ácido 2-(2-nitro-5-(2'-cloro-4'-trifluorometilfenoxi)-fenoxi)-propiónico,

15.

5 partes de mezcla de nonilfenolpolioxietileno y dodecilsulfonato cálcico,

15 partes de ciclohexanona y

55 partes de xileno.

20.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada.

Agentes de espolvoreo

Para preparar: a) un agente de espolvoreo al 5 % y b) un agente de espolvoreo al 2 % se emplean las materias siguientes:

25.

5. a) 5 partes de éster alílico de ácido 2-(2-nitro-5-(2'-cloro-4'-trifluorometilfenoxi)-fenoxi)-propiónico y
95 partes de talco;
- b) 2 partes de la materia activa anterior,
1 parte de ácido silícico muy disperso y
97 partes de talco.

Se mezclan las materias activas con las de vehículo y se muele.

10. Granulado

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

15. 5 partes de la materia activa anterior,
0,25 partes de epiclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpolietilenglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
3,50 partes de polietilenglicol y
91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

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

25. Polvos para aspersiones

Para preparar: a) un polvo para aspersiones

al 50 %, b) un polvo para aspersiones al 25 % y
c) un polvo para aspersiones al 10 % se emplean los
ingredientes siguientes:

5. a) 50 partes de éster alílico de ácido 2-{2-ni-
tro-5-(4'-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}-
-propiónico,
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
3 partes de condensado de ácidos naftalin-
sulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y for-
maldehído 3:2:1,
10. 20 partes de caolín y
22 partes de creta de Champagne;
- b) 25 partes de la materia activa anterior,
5 partes de oleilmetiltaurida, sal sódica,
2,5 partes de condensado de ácidos naftalin-
sulfónicos y formaldehído,
0,5 partes de carboximetilcelulosa,
5 partes de silicato potásico de aluminio,
neutro, y
62 partes de caolín;
15. c) 10 partes de la materia activa anterior,
3 partes de mezcla de las sales sódicas de
alcoholes grasos saturados,
5 partes de condensado de ácidos naftalin-
sulfónicos y formaldehído y
20. 82 partes de caolín.
25.

- Se aplica la materia activa indicada a las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele. Se obtienen polvos para aspersiones de excelente capacidad de humectación y cernimiento en el aire. De tales polvos para aspersiones pueden obtenerse por dilución con agua suspensiones de cualquier concentración de materia activa que se desee.
- 5.

Pasta

10. Para preparar una pasta al 45 % se usan las materias siguientes:

- 45 partes de éster alílico de ácido 2-{2-nitro-5-(4'-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}-propiónico,
15. 5 partes de silicato sódico de aluminio,
- 14 partes de éter cetilpolietilenglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
- 1 parte de éter oleilpolietilenglicólico con 5 moles de óxido de etileno,
20. 2 partes de aceite para husillos,
- 23 partes de agua y
- 10 partes de polietilenglicol.

- Se mezcla íntimamente la materia activa con las materias suplementarias en aparatos apropiados para ello y se muele. Se obtiene una pasta de la que por dilución con agua pueden formarse suspensiones de cualquier concentración que se desee.
- 25.

En lugar de la materia activa indicada en cada uno de los Ejemplos de Formulación anteriores puede usarse también otro de los compuestos comprendidos por la fórmula I.

5. Las materias activas contenidas en los agentes conformes a este invento influyen de diversa manera en el crecimiento de las plantas. Así, inhiben, retardan o reprimen en primer término el crecimiento y la germinación. Se trata tanto de una acción herbicida en preemergencia y postemergencia como de una inhibición del desarrollo.

10. Las nuevas materias activas de la fórmula I tienen buena acción contra las malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas, así como selectividad marcada en la cebada, el trigo y el arroz, sobre todo en aplicación de postemergencia.

Para demostrar la utilidad como herbicidas (en preemergencia y en postemergencia) se recurrió a los métodos de ensayo siguientes:

20. Acción herbicida en preemergencia (Inhibición de la germinación)

25. Inmediatamente después de la siembra de las plantas de ensayo en semilleros, se trata en el invernadero la superficie de la tierra con una suspensión acuosa de la materia activa, obtenida de unos polvos para aspersiones al 25 %. Se utilizan series distintas de concentración correspondientes a 4 y 2 kg

de sustancia activa por hectárea. Los semilleros se mantienen en el invernadero a 22-25° C y 50-70 % de humedad relativa del aire. La prueba se evalúa a las 3 semanas y los resultados se califican según la escala de notas siguiente:

5.

- 1 = plantas no germinadas o totalmente muertas
- 2 a 8 = grados intermedios de afectación
- 9 = plantas indemnes (como los controles no tratados).

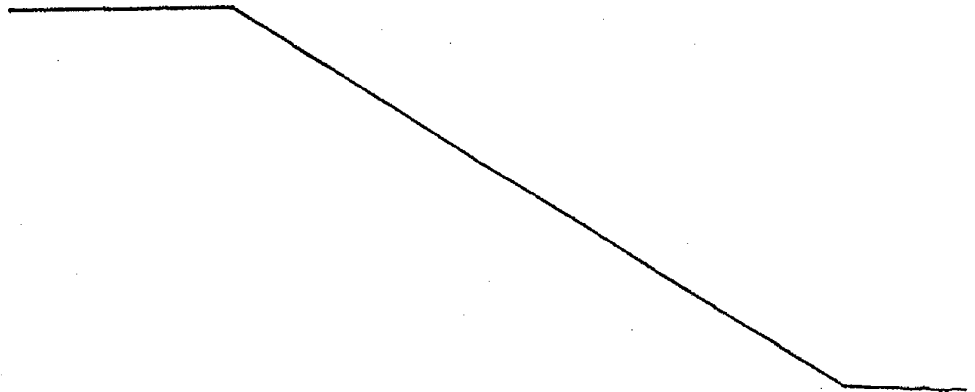
Acción herbicida en postemergencia (Herbicida por contacto)

10.

Después de la brotación (estadio de las 4 a 6 hojas) se rociaron buen número (a lo menos 7) de plantas adventicias y plantas de cultivo, tanto monocotiledóneas como dicotiledóneas, con una emulsión acuosa de materia activa en dosificaciones de 0,5 y 1 kg de sustancia activa por hectárea. Se guardaron las plantas a 24-26° C y 45-60 % de humedad relativa del aire y 15 días después del tratamiento se evaluó el ensayo y se expresó el resultado como en la prueba de preemergencia, con la misma escala de notas.

15.

20.



Antes de la brotadura (preemergencia)

Compuesto. nº	1		2		A	
	4	2	4	2	4	2
Cantidad de aplicación kg/ha						
5.	Planta:					
	cebada	5 7	6 8	1	1	
	trigo	9 9	9 9	1	1	
	maíz	6 8	2 4	2	2	
	avena fatua	2 3	6 8	1	1	
10.	lolium perenne	5 5	6 9	1	1	
	alopecurus myos.	1 1	3 6	1	1	
	cyperus esc.	2 4	2 3	4	9	
	rottboellia exalt.	2 5	3 7	1	1	
	digitaria sang.	1 1	1 1	1	1	
15.	setaria italica	1 1	1 1	1	1	
	echinochloa c.g.	1 1	1 2	1	1	
	sida spinosa	1 1	1 1	1	1	
	sesbania exaltata	1 1	1 4	1	1	
	amaranthus retrof.	1 1	1 1	1	1	
20.	sinapis alba	1 1	1 1	1	3	
	ipomoea purp.	1 1	1 1	1	1	
	galium aparine	1 1	1 1	1	1	
	pastinaca sativa	1 1	1 1	1	1	
	rumex sp.	1 1	1 1	1	1	
25.	chrysanthemum l.	1 1	1 1	1	1	
	abutilon sp.	1 1	1 1	1	1	
	solanum nigrum	1 1	1 1	1	1	

Á = éter 2-cloro-4-trifluorometil-3'-etoxi-4'-nitro-difenílico, conocido por la DOS 2.311.638 (Compuesto 3 Z).

Después de la brotación (Postemergencia)

Compuesto nº	1		2		A		
	1	0.5	1	0.5	1	0.5	
Cantidad de aplicación kg/ha							
Planta:							
5.	cebada	6	7	4	7	1	1
	trigo	7	8	6	8	2	2
10.	arroz	6	8	3	8	1	1
	avena fatua	6	7	3	7	1	1
	lolium perenne	2	2	3	6	1	1
	alopecurus myos.	2	4	2	2	1	1
	cyperus esc.	5	9	3	3	3	3
	rottboellia exalt.	3	4	2	4	1	2
	digitaria sang.	1	2	1	2	1	1
	setaria italica	1	2	1	1	1	1
	echinochloa c.g.	1	1	1	2	1	1
	15.	sida spinosa	1	1	1	2	2
sesbania exalt.		1	1	1	1	1	1
amaranthus retro.		1	1	1	1	1	1
sinapis alba		1	1	1	1	1	1
ipomoea purp.		1	1	1	1	1	1
galium aparine		2	2	1	1	1	1
20.	pastinaca sativa	1	1	1	1	1	1
	chrysanthemum leuc.	1	1	1	1	4	4
	abutilon sp.	1	1	1	1	1	1
	solanum nigrum	1	1	1	1	1	1
	matricaria cham.	1	1	1	1	2	2
25.							

Los compuestos de la fórmula I tienen también efectos favorables de regulación del crecimiento. Son aptos para la defoliación y la desecación de las partes aéreas no lignificadas de los vegetales, especialmente para la defoliación y la desecación de las plantas de algodón, las leguminosas, el sorgo, la soja, las patatas y la vid antes de la recolección. Esta acción se ha demostrado del modo siguiente:

10. Defoliación y desecación

Se crían en el invernadero unas plantas de algodón de la clase "Delta Pine". Después de su floración, se las rocía con una suspensión de materia activa de manera que la materia activa se aplique en cantidades tales que correspondan a una cantidad de aplicación de 1,2, 0,6 y 0,3 kg por hectárea en el campo. Luego se dejan las plantas en el invernadero y a los 15 días del tratamiento se evalúa la prueba.

20. Defoliación: Se cuentan las hojas antes del tratamiento y al evaluar el ensayo. Se anota la pérdida y se la expresa de acuerdo con el esquema de notas expuesto más abajo.

25. Desecación: Se evalúan las hojas que quedan en la planta en cuanto al estado de su secamiento y se expresa igualmente el resultado de acuerdo con las notas que siguen:

- 9 = 0 a 11 % de caída de hojas o de desecación
 8 = 11 a 22 % de caída de hojas o de desecación
 7 = 23 a 33 % de caída de hojas o de desecación
 2 = 78 a 88 % de caída de hojas o de desecación
 5. 1 = 89 a 100 % de caída de hojas o de desecación,
 etc.

Compuesto	Defoliación (Desecación)		
	Cantidad de aplicación en kg/ha	1,2	0,6
n° 1	1(1)	1(1)	1(1)
n° 2	2(1)	2(1)	3(1)
B	4(1)	7(2)	7(3)

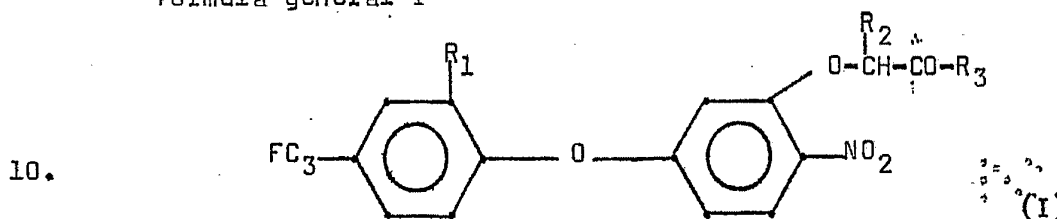
15. B = éster metílico del ácido 2-{2-nitro-5-(2'-cloro-4'-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}-propiónico, conocido por la DOS 2.311.638 (Compuesto 32 Z).

= . =

REIVINDICACIONES

Descripto el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

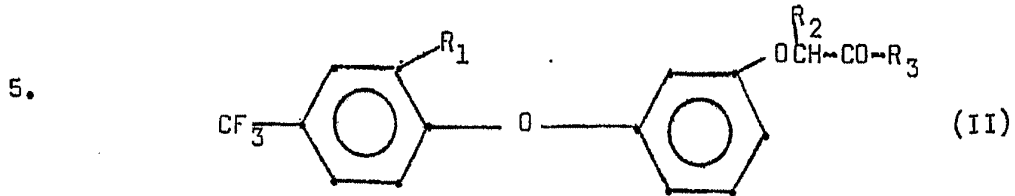
- 5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácidos fenoxi-fenoxi-alcancarboxílicos, de la fórmula general I



en la que

- 15. R₁ significa hidrógeno, un átomo de halógeno o el grupo ciano,
- R₂ significa hidrógeno o un grupo alquílico de C₁-C₄,
- R₃ significa un radical -OR₄ o -SR₅,
- 20. R₄ significa un radical alquílico de C₁-C₁₂ que está substituído por halógeno o por ciano o interrumpido una o más veces por oxígeno o por azufre; un radical alcoxialquílico de C₂-C₁₂, alquénílico de C₃-C₁₂, alquínílico de C₃-C₁₂ o cicloalquílico de C₃-C₁₂; el radical fenílico o bencílico insubstituído o que está
- 25. substituído por halógeno, por alquilo de C₁-C₄, por alquiltio de C₁-C₄, por nitro, por ciano o por trifluorometilo; o un radical heterocíclico de 5 ó 6 eslabones, y
- R₅ significa un radical alquílico de C₁-C₁₂,

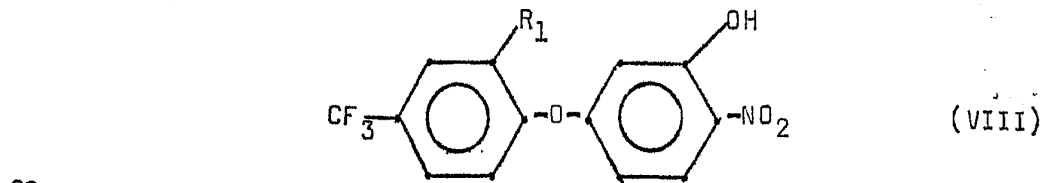
insustituido, o lo mismo que R₄,
 caracterizado porque se nitran ésteres de ácido meta-(4-tri-
 fluorometilfenoxi)-fenoxi-carboxílico de la fórmula II



en la que

10. R₁, R₂ y R₃ tienen el mismo significado que en la
 fórmula I,
 por medio de ácido nítrico y ácido sulfúrico a una temperatu-
 ra de -20°C a +20°C, en un disolvente orgánico inerte,

15. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1,
 caracterizado porque, en una alternativa de su realización,
 se condensa un éter difenílico 3-hidroxi-4-nitro-4'-trifluoro-
 metilo de la fórmula VIII



25. en la que R₁ tiene el mismo significado dado para la fór-
 mula general I,

en presencia de un agente de condensación básico y en un di-
 solvante orgánico inerte, con un éter ~~de~~-halogencarboxílico
 de la fórmula IX

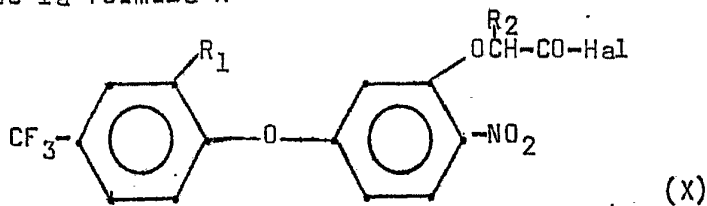


en la que Hal significa cloro o bromo y

R₂ y R₃ tienen el significado que se les ha atribui-
 do en la fórmula general I.

3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado, en otra alternativa de su realización, por hacerse reaccionar un haluro de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico de la fórmula X

5.



en la que

10.

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en la fórmula general I y

Hal representa un átomo de halógeno, con un alcohol de la fórmula



15

o un tiol de la fórmula



donde

R_4 y R_5 tienen el mismo significado que en la fórmula general I,

20.

en un disolvente orgánico y en presencia de un aceptor de ácido.

4. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácidos fenoxi-fenoxi-alcancarboxílicos.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.


474470

Madrid, a 24 OCT. 1978

P.a.

JAIME ISERN

P. P.



Firmado: JESUS PICAZO