

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

11
21

NUMERO

476.990

19 A1

23

FECHA DE PRESENTACION

19 ENE. 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.
Case 5-11548/ =

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
31 NUMERO 624/78-9	20 Enero 1978	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL CO7C / A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE ACIDO FENOXI-FENOXI-ALCANCARBOXILICO"

71 SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Otto Rohr
Dr. Georg Pissiotas

73 TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

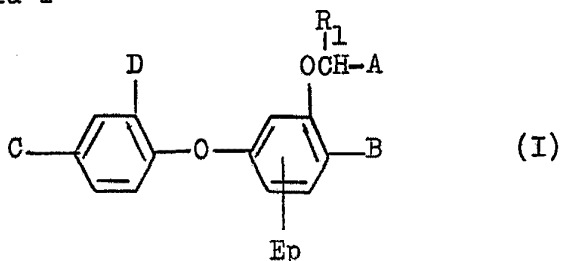
74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

DESCRIPCIÓN

5. Este invento se refiere a nuevos derivados de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico que tienen acción herbicida y reguladora del crecimiento vegetal, al procedimiento para su síntesis, a agentes que contienen como materias activas estos derivados y al uso de estos derivados de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico, o de los agentes que los contengan, como herbicidas o para la regulación del crecimiento vegetal.

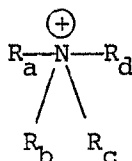
10. Estos derivados de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico son compuestos nuevos y corresponden a la fórmula I



15.

en la que

- 20.
- R_1 significa hidrógeno, alquilo de C_1-C_4 o alcoxilo de C_2-C_3 -alquilo,
 - A significa el grupo ciano o un radical $-COR$,
 - R significa un radical $-OR_3$, SR_4 , $-NR_5R_6$ o $-N=R_2$,
 - R_3 significa hidrógeno o el catión de una base $\frac{1}{m} M^{m+}$,
 - 25. M significa un catión alcalino, alcalinotérrico o de Fe, Cu, Zn, Mn o Ni o un radical de amonio



- m atiende, como número entero 1, 2 ó 3, la
5. valencia del catión, mientras que R_a , R_b , R_c y R_d significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, bencilo o un radical alquílico de C_1-C_4 , eventualmente substituído por $-OH$, $-NH_2$ o alcoxilo de C_1-C_4 ,
10. y además
- R_3 significa un radical alquílico de C_1-C_{12} , insubstituído o que eventualmente está substituído por halógeno, nitro, ciano.
15. alcoxilo de C_1-C_8 , alquiltio de C_1-C_8 , bis-(alquilo de C_1-C_4)-amino, tris-(alquilo de C_1-C_4)-amonio, cicloalquilo de C_3-C_8 , cicloalquenilo de C_3-C_8 o eventualmente también por un radical, insubstituído o
20. que está substituído a su vez por halógeno, por alquilo de C_1-C_4 o por alcoxilo de C_1-C_4 una o más veces, fenílico, fenoxílico o heterocíclico de 5-6 miembros y con 1 a 3 heteroátomos;
25. - un radical alquenílico de C_3-C_{18} insubstituído o que está substituído por halógeno;
- un radical alquinílico de C_3-C_8 ;

- un radical cicloalquílico de C_3-C_{12} , eventualmente substituído por halógeno o por alquilo de C_1-C_4 ;
 - un radical fenílico, insubstituído o que está substituído 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 NO_2 , por CF_3 o por CN;
- 5.
- un anillo heterocíclico de 5 a 6 miembros y con 1 a 3 heteroátomos,
- 10.
- R_4 significa lo mismo que R_3 ,
- R_5 y R_6 significan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical alquílico (que eventualmente puede estar substituído por hidroxilo o por alcoxilo),
- 15.
- alcoxilo, alquenilo, alquinilo, fenilo o bencilo, pudiendo los anillos fenílicos estar substituídos una o más veces por halógeno, por alquilo, por alcoxilo, por alquiltio, por ciano o por nitro,
- 20.
- o bien
- R_5 y R_6 junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos significan un heterociclo de 5-6 miembros, el cual puede contener todavía un segundo heteroátomo, nitrógeno, oxígeno o azufre,
- 25.
- R_2 significa un radical alquilénico, de preferencia ramificado, ligado al átomo de nitrógeno por un enlace doble,

- B significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical de ciano o nitro,
- C y D significan cada uno hidrógeno, halógeno o un radical de ciano, nitro o trifluorometilo,
5. E significa un átomo de halógeno o un radical alquílico de C_1-C_4 y
- p significa un número por valor de 1 ó 2.

10. En esta fórmula, los radicales alquílicos son tanto ramificados como inramificados y contienen el número de átomos de carbono que se indica. Los radicales R_5 y R_6 son de preferencia hidrógeno y radicales alquílicos de C_1-C_4 . Sin embargo, algunos de ellos pueden significar también radicales alquílicos
15. substituídos, o uno de ellos puede ser un radical fenílico, eventualmente substituído, o bencilo, o bien junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos pueden formar también un heterociclo, que preferentemente contiene de 5 a 6 miembros cíclicos.

20. Este invento descubre un nuevo grupo de derivados de ácido fenoxi-fenoxi- o respectivamente fenoxi-feniltio-alcancarboxílico que con cantidades de aplicación pequeñas despliegan ya fuerte acción herbicida y/o son capaces de regular el crecimiento
25. vegetal en otro sentido beneficioso para la agricultura.

Las nuevas materias activas de la fórmula I pueden utilizarse como herbicidas por el método de

preemergencia y principalmente por el método de post-emergencia. Actúan bien contra las plantas latifoliadas (dicotiledóneas).

5. Los derivados conformes a este invento tienen también acción favorable de regulación del crecimiento (inhibición de la vegetación). Inhiben el desarrollo de las plantas, sobre todo de las dicotiledóneas, y pueden utilizarse de manera provechosa, por ejemplo para:

- 10. - reducir el crecimiento vegetativo en la soja y leguminosas semejantes, lo que conduce a un incremento de la cosecha en este cultivo;
- inhibir el crecimiento indeseado de los pimpollos adventicios en el tabaco cuyo brote principal ha sido cortado, lo cual contribuye a la formación de hojas más grandes y más bellas;
- 15. - inhibición del crecimiento de la hierba y de las plantas dicotiledóneas, como frutales, árboles de adorno, matorrales y setos, para ahorrar trabajo de corte.
- 20.

Los compuestos de este invento son poco tóxicos para los animales de sangre caliente y su aplicación no puede causar ningún problema. Las cantidades de aplicación propuestas se hallan entre 0,1 y 5 kg por hectárea.

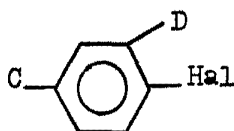
25.

Derivados de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico con acción herbicida y estructura química seme-

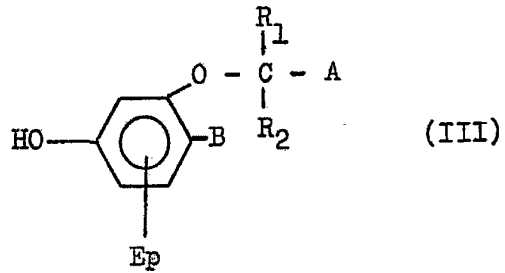
- jante se han dado a conocer ya por una serie de nuevas publicaciones. Cabe remitirse a las DOS n° 2 311 638, 2 609 461, 2 623 558, 2 639 796, 2 643 438, 2 652 384, 2 730 591 y el C.A. 86 (1977) 134 874x. Los compuestos que aquí se revelan son distintos de los que se mencionan en dichas publicaciones y a pesar de su acción destacada sobre las malas hierbas dicotiledóneas manifiestan selectividad extraordinaria para las plantas de cultivo latifoliadas, como la remolacha azucarera y la soja.

La producción de los nuevos compuestos de la fórmula I se desarrolla por los métodos ya de sí conocidos para la síntesis de los ácidos fenoxi-fenoxi-alcancarboxílicos y sus derivados.

- Según un primero de estos procedimientos, se hace reaccionar conforme al invento un halogenfenol, correspondientemente substituído, de la fórmula II



- en la que
- Hal significa un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo, y
- C y D tienen el mismo significado que en la fórmula I,
- con un derivado de ácido hidroxí-fenoxi-alcánico, correspondientemente substituído, de la fórmula III



5. en la que

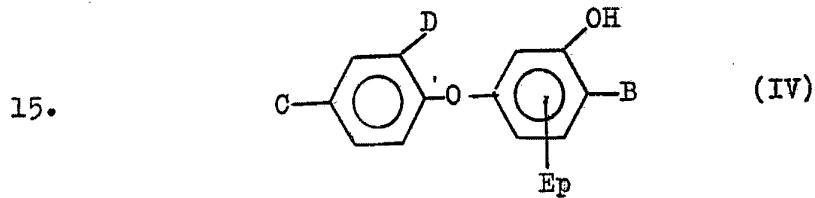
B, E, p, R₁, R₂ y A

tienen el mismo significado que en la fórmula I,

en presencia de una base.

10.

Según un segundo procedimiento, se parte de acuerdo con el invento de un éter m-hidroxidifenílico, correspondientemente substituído, de la fórmula IV

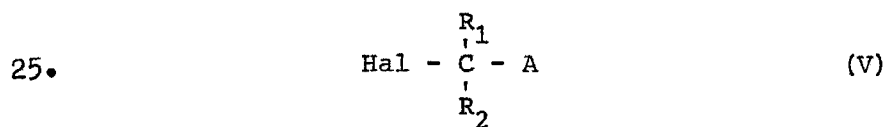


15.

en la que

20. B, C, D, E y p tienen el mismo significado que en la fórmula I,

y se hace reaccionar éste con un derivado de ácido α-halogenalcánico de la fórmula V



en la que

Hal significa un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo, y

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

en presencia de una base.

En el caso de que para estos procedimientos se emplee como materias de partida ($A = \text{COOH}$) de las fórmulas III ó V un ácido carboxílico, es posible posteriormente convertir (por ejemplo, mediante esterificación) este ácido en otro derivado de la fórmula I conforme a la definición. Viceversa, cuando se emplee un éster de las fórmulas III ó V, es posible al final convertir el grupo de éster, por saponificación, en el ácido carboxílico libre o en una sal.

10.

15.

Las reacciones citadas pueden efectuarse en presencia o ausencia de disolventes o diluentes que sean inertes para los componentes de la reacción. Se prefieren los disolventes orgánicos polares, como la metiletilcetona, la dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo, etc. Las temperaturas para la reacción se hallan entre 0 y 200° y el tiempo de reacción es, según sean la materia de partida, la temperatura de reacción elegida y el disolvente, de 1 hora hasta varios días. Normalmente se actúa con presión normal.

20.

25.

Como bases (agentes de condensación) para la reacción entran en cuenta las corrientes, como por ejemplo KOH,

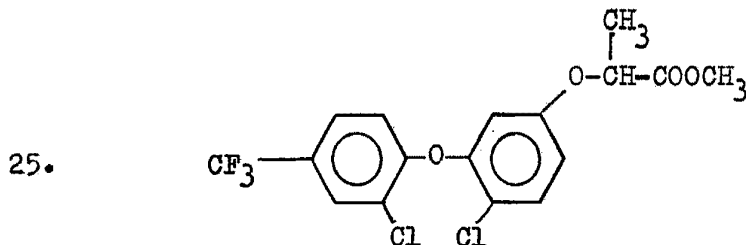
NaOCH₃, NaHCO₃, K₂CO₃, butilato potásico terciario, etc., pero también bases orgánicas como la trietilamina, etc.

5. Las materias de partida de las fórmulas II a V son en parte conocidas. Las materias de partida todavía no descritas de estas fórmulas pueden sintetizarse con facilidad por los métodos y las técnicas habituales. Por ejemplo, los fenoxifenoles de la fórmula IV pueden sintetizarse por los métodos descritos en J.A.C.S. 61, 2702 (1939) o en Chem. Abstracts 54, 922^h (1960).
- 10.

15. Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento del invento. Otras materias activas sintetizadas de manera correspondiente están reseñadas en las tablas que aparecen a continuación de ellos. Los datos de temperatura están expresados en grados centígrados y los porcentajes se entienden en peso.

Ejemplo 1

20. Ester metílico de ácido α-{3-(2'-cloro-4'-trifluorometilfenoxi)-4-clorofenoxi}-propiónico



5. a) Se disuelven en 50 cc de 2-butanona 11,5 g de éter 2-cloro-4-trifluorometil-2'-cloro-5'-hidroxidifenílico y después de añadir 30 cc de éster metílico de ácido 2-bromopropiónico, 12 g de carbonato potásico y una punta de espátula de yoduro potásico se agita durante la noche a 80° C. Se diluye con 100 cc de acetona el producto de la reacción y se filtra. Después de separar por destilación el disolvente, se destila el residuo en alto vacío. Se obtienen 12,8 g del producto del título, que tiene un punto de ebullición de 147° C a 0,04 Torr.

15. El producto de partida, éter 2-cloro-4-trifluorometil-2'-cloro-5'-hidroxi-difenílico, se preparó de la manera siguiente:

20. b) Se depositan en 200 cc de sulfóxido de dimetilo 20 g (0,33 moles) de hidróxido potásico pulverizado. Se añaden en porciones 48 g (0,3 moles) de 2-cloro-3-metoxifenol. Cuando todo ha entrado en solución, se instilan con bastante rapidez 70 g (0,33 moles) de trifluoruro 3,4-dicloro-benzoico y se agita durante unas 12 horas a 150° C (temperatura del baño). Se vierte en agua con hielo el producto de la reacción y se extrae con tolueno-acetato de etilo 1:1. Después de excluir por destilación el disolvente, se obtienen 91 g de
25. éter 2-cloro-4-trifluorometil-2'-cloro-5'-metoxi-

-difenílico en forma de aceite, que es destilado en alto vacío. Punto de ebullición: 119-123° C a 0,25 Torr. Rendimiento: 59,5 g (59 % de la teoría).

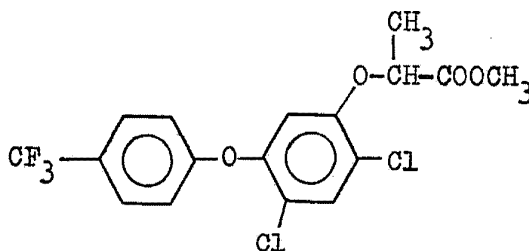
5. c) 32 g del éter 2-cloro-4-trifluorometil-2'-cloro-5'-metoxi-difenílico se disuelven en 700 cc de ácido acético glacial y se trata la solución con 170 cc de ácido bromhídrico al 48 %. Se hierve en reflujo y con agitación la mezcla, a 120° C de temperatura del baño, durante 60 horas y a continuación se excluye por destilación el ácido acético glacial. El aceite que queda se recoge en tolueno y se lava con una solución de bicarbonato sódico y tiosulfato sódico. Después de excluir por destilación el disolvente, quedan 28 g de éter 2-cloro-4-trifluorometil-2'-cloro-5'-hidroxi-difenílico en forma de aceite viscoso, que es destilado en alto vacío. Rendimiento: 19,5 g. Punto de ebullición: 132° C a 0,25 Torr.

20.

Ejemplo 2

Ester metílico de ácido α -{3-(4'-trifluorometilfenoxi)-4,6-diclorofenoxi}-propiónico

25.



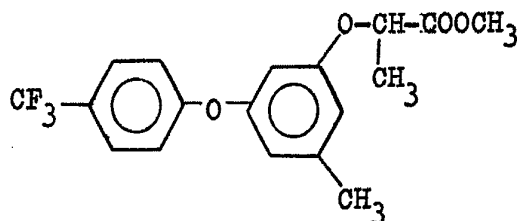
5. Se disuelven en 100 cc de ácido acético glacial 34 g (0,1 mol) de éster metílico de ácido 3-(4'-trifluorometilfenoxi)- α -(fenoxi)-propiónico (preparado de modo análogo al del Ejemplo 1) y a 40° C se hace pasar cloro en exceso. La reacción se sigue por cromatografía de gases. Una vez terminada la reacción, se agita todavía por media hora y se excluye el exceso de cloro por introducción de nitrógeno. Luego se excluye por destilación el disolvente y se destila en alto vacío el aceite así obtenido. Se obtienen 34,5 g del producto del título, en forma de aceite, que es destilado en alto vacío. Punto de ebullición: 163-165° C a 0,07 Torr.

15.

Ejemplo 3

Ester metílico de ácido α -[3-(4'-trifluorometilfenoxi)-5-metilfenoxi]-propiónico

20.



25.

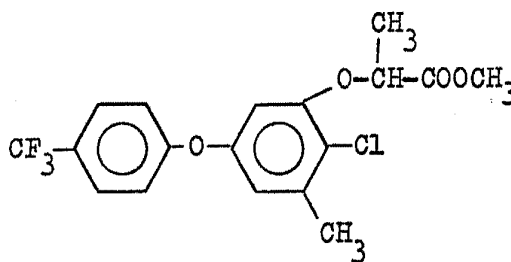
- a) Se depositan 13,0 g (0,0485 moles) de 5-(4-trifluorometilfenoxi)-m-cresol con 7,6 g (0,055 moles) de carbonato potásico y 50 cc de metiletilcetona y durante 2 horas se agita en reflujo. Luego se añaden, a 50° C, 8,4 g (0,05

- moles) de éster metílico de ácido 2-bromopropiónico y se deja en agitación a 50° por 15 horas. Después del enfriamiento se filtra y el filtrado se concentra por evaporación en vacío. El residuo se filtra con cloruro de metileno por una columna pequeña. Se obtienen así 16,1 g (93,6 % de la teoría) del producto del título, en forma de aceite límpido, de color amarillo claro, que tiene índice de refracción $n_D^{20} = 1,5104$.
- 5.
10. El material de partida, 5-(4-trifluorometil-fenoxi)-m-cresol, se prepara de la manera siguiente:
- b)
15. Se disuelven en 200 cc de sulfóxido de dimetilo 35,5 g (0,25 moles) de orcina·H₂O (3,5-dihidroxitolueno) y se trata la solución con 31,3 g (0,5 moles) de hidróxido potásico (al 90 %) que está pulverizado finamente. Tan pronto como se ha disuelto todo, se añaden 45,1 g (0,25 moles) de trifluoruro de 4-clorobenceno y se deja en
20. agitación la mezcla reaccional por 20 horas, a 150°. Después del enfriamiento se añaden 200 cc de HCl al 10 % y se extrae con cloruro de metileno. Se seca la fase orgánica y se la concentra por evaporación. El residuo se separa con cloruro de metileno en una columna pequeña de gel de sílice.
25. Se obtienen como fracción principal 29,8 g (44,4 % de la teoría) de 5-(4-trifluorometilfenoxi)-m-cresol, en forma de aceite límpido, de color amarillo claro e índice de refracción $n_D^{20} = 1,5322$.

Ejemplo 4

Ester metílico de ácido α -{3-(4'-trifluoro-
metilfenoxi)-5-metil-6-clorofenoxi}-propió-
nico

5.



- a)
10. Se agitan en reflujo durante 2 horas en 20 cc de etilmetilcetona 1,7 g (0,0056 moles) de 5-(4'-trifluorometilfenoxi)-2-cloro-m-cresol con 0,23 g (0,0062 moles) de carbonato potásico. Se añade luego, a 50° C, 1,0 g (0,0062 moles) de éster metílico de ácido 2-bromopropiónico y se
15. deja en agitación a 60° C por 15 horas. A continuación se filtra y se concentra el filtrado por evaporación. Después de filtrar el residuo con
20. cloruro de metileno por una columna pequeña, se obtienen, al concentrar por evaporación la fracción principal, 1,6 g (76,2 % de la teoría) del producto del título, en forma de aceite claro, con índice de refracción $n_D^{20} = 1,5119$.

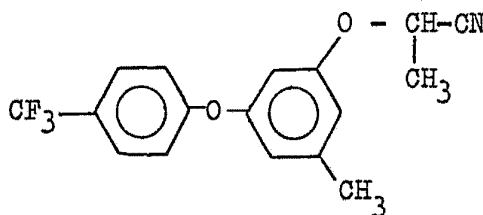
25. El 5-(4'-trifluorometilfenoxi)-2-cloro-m-cresol empleado como material de partida se prepara de la manera siguiente:

- b) Se depositan 13,4 g (0,05 moles) de 5-(4-trifluorometilfenoxi)-m-cresol (preparación según b) del Ejemplo 3) disueltos en 50 cc de ácido acético glacial. A 15°, se instilan en esta solución 3,8 g de cloro (0,055 moles) disueltos en 25 cc de ácido acético glacial. Al mismo tiempo se mantiene la temperatura a 15°. A continuación se deja subir la temperatura interna hasta el nivel de la del ambiente. Al cabo de 15 minutos se vierte en agua la mezcla reaccional, se extrae con cloruro de metileno, se seca con sulfato sódico la fase orgánica y se la concentra por evaporación en vacío. El residuo se cromatografía con hexano en una columna pequeña de gel de sílice. La fracción principal da un aceite claro, límpido, que cristaliza al ser triturado con éter de petróleo. Se obtienen así 1,7 g (11,3 % de la teoría) de 5-(4-trifluorometil-fenoxi)-2-cloro-m-cresol, en forma de producto blanco con punto de fusión de 106-110° C.

Ejemplo 5

α -{3-(4'-trifluorometilfenoxi)-5-metil}-propio-
nitrilo

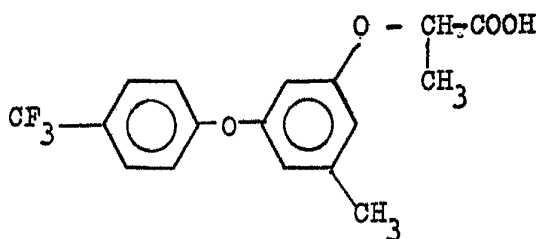
25.



5. Se depositan 13,0 g (0,0485 moles) de 5-(4'-trifluorometil-fenoxi)-m-cresol (preparación como en b) del Ejemplo 3) con 7,6 g (0,055 moles) de carbonato potásico y 50 cc de metiletilcetona y se agita en reflujo durante 2 horas. Luego se añaden, a 40°, 6,7 g (0,05 moles) de 2-bromopropionitrilo y se deja en agitación a 60° por 15 horas. Después del enfriamiento, se filtra y el filtrado se concentra por evaporación en vacío. Filtrando el residuo con
10. cloruro de metileno por una columna pequeña de gel de sílice se obtienen 14,4 g (90,0 % de la teoría) del producto del título, en forma de aceite pardo, límpido, con índice de refracción $n_D^{20} = 1,5174$.

Ejemplo 6

15. Acido α -{3-(4'-trifluorometilfenil)-5-metilfenoxi}-propiónico



25. Se disuelven en 100 cc de metanol 39,0 g (0,11 moles) de éster metílico de ácido α -{3-(4'-trifluorometilfenoxi)-3-metilfenoxi}-propiónico (para la preparación, véase a) del Ejemplo 3) y se trata la solución con una solución de 10,1 g de hidróxido sódico al 100 % en 10 cc de agua. La temperatura sube entonces

que cristaliza al ser triturado con éter de petróleo. Resulta así el producto del título, en forma de cristales blancos, con rendimiento de 5,0 g (69,4 % de la teoría). Punto de fusión: 94-96°.

5.

El cloruro de ácido empleado como material de partida se preparó de la manera siguiente:

- b) A la temperatura del ambiente, se tratan con 20 cc de cloruro de tionilo 13,8 g (0,04 moles) de ácido α -(3-(4'-trifluorometilfenoxi)-5-metilfenoxi)-propiónico (para la preparación, véase el Ejemplo 6) y se calienta a 50°. Después de 2 horas de reposo a dicha temperatura, se concentra por evaporación la mezcla reaccional, se trata el residuo con 50 cc de tolueno y se concentra hasta sequedad por evaporación en buen vacío. Se obtienen así, en forma de aceite pardo oscuro, límpido, 14,3 g (100 % de la teoría) de cloruro de ácido α -(3-(4'-trifluorometilfenoxi)-5-metilfenoxi)-propiónico.

10.

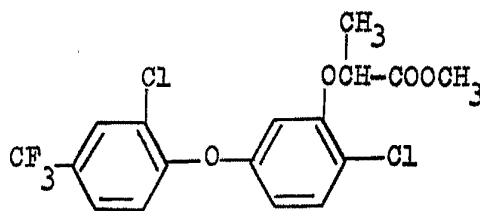
15.

20.

Ejemplo 8

Ester metílico de ácido α -[-(2'-cloro-4'-trifluorometilfenoxi)-6-clorofenoxi]-propiónico

25.

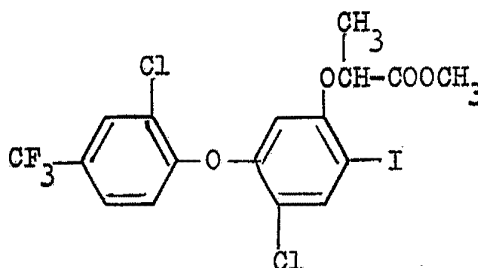


5. Se disuelven en 100 cc de ácido acético glacial 35,9 g de éster metílico de ácido 3-(2'-cloro-4'-trifluorometil-fenoxi)- α -fenoxi-propiónico. En esta solución se introduce, con buena agitación, la cantidad de cloro teóricamente necesaria, mientras se mantiene la temperatura a 40° C. Se continúa agitando por media hora y se separa por destilación el disolvente. El residuo oleoso se trata con bencina y los cristales que se precipitan se separan por filtración.
10. El producto del título, que así se obtiene, presenta un punto de fusión de 79-80°.

Ejemplo 9

Ester metílico de ácido α -[3-(2'-cloro-4'-trifluorometil)-6-cloro-4-yodofenoxi]-propiónico

15.

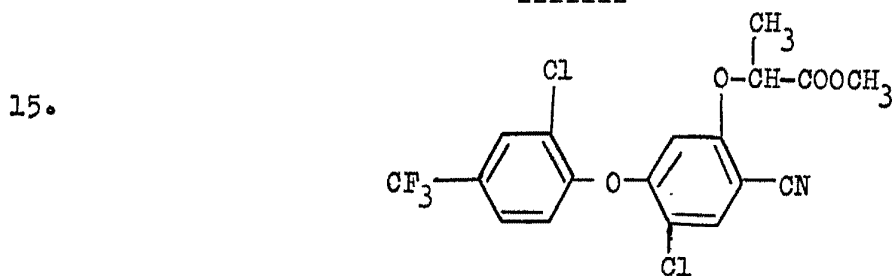


20. Se disuelven en 150 cc de ácido acético glacial 41 g de éster metílico de ácido 3-(2'-cloro-4'-trifluorometilfenoxi)- α -6-clorofenoxi-propiónico. En esta solución se instila una solución de 20,5 g de cloruro de yodo en 30 cc de ácido acético glacial, se deja proseguir la reacción por 15 minutos (es ligeramente exotérmica) y después de añadir 200 cc de agua
- 25.

5. se calienta durante 3 horas a 90°. A continuación se añade una solución al 5 % de bisulfito sódico hasta decoloración y se extrae con tolueno-acetato de etilo 1:1 el aceite precipitado. Después de excluir por destilación el disolvente, se obtienen 47 g de aceite, el cual cristaliza después de añadirle bencina. Después de separar por filtración la papilla cristalina, se obtienen 32 g del producto del título, en forma de masa blanca, con punto de fusión de 102-105°.
- 10.

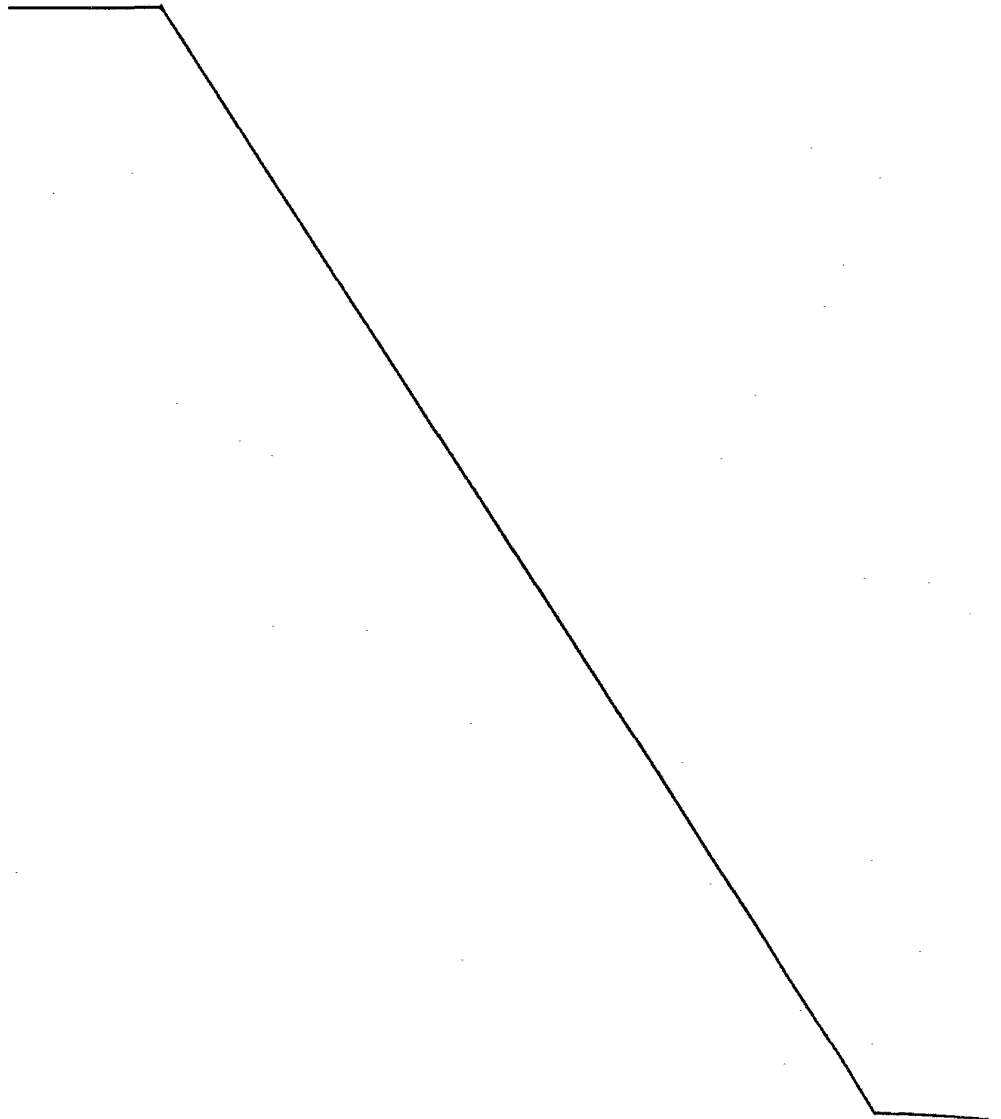
Ejemplo 10

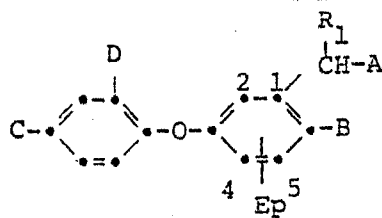
Ester metílico de ácido α -{3-(2'-cloro-4'-trifluorometilfenoxi)-6-cloro-4-cianofenoxi}-propiónico




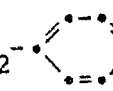




20. Se disuelven en 50 cc de N-metil-2-pirrolidona 27 g de éster metílico de ácido 3-(2'-cloro-4'-trifluorometilfenoxi)- α -6-cloro-4-yodofenoxi-propiónico. Con agitación lenta se añaden a esta solución 6 g de cianuro de cobre I. Bajo una corriente débil de nitrógeno se calienta la mezcla reaccional a 140°
25. de temperatura del baño y durante 3 horas se la agita

- a esta temperatura. Después del enfriamiento se separa por filtración el yoduro de cobre I que se ha segregado y se vierte el filtrado despacio en una mezcla de 25 cc de amoníaco al 25 % y 75 g de hielo. Los cristales precipitados se separan por filtración y se secan. Se obtienen así 21 g del producto del título, cristalino, con punto de fusión de 121-124°.
- 5.





	Nº	C	D	B	Ep	R ₁	A	Constante física
5.	1	CF ₃	-	-	5 CH ₃	CH ₃	CONHCH ₂ CH=CH ₂	p.f.: 94-96°
	2	CF ₃	-	Cl	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.eb. 163-5°/0.07 Torr
10.	3	CF ₃	-	-	5 CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	n _D ²⁰ 1.5104
	4	CF ₃	-	Cl	5 CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	n _D ²⁰ 1.5119
	5	CF ₃	-	-	5 CH ₃	CH ₃	CN	n _D ²⁰ 1.5174
	6	CF ₃	-	-	5 CH ₃	CH ₃	COOH	p.f.: 88-90°
	7	CF ₃	Cl	-	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.f. 147/0.04 Torr
15.	8	CF ₃	Cl	-	4 Cl	CH ₃	COOH	p.f.: 129-132°
	9	CF ₃	Cl	-	5 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.eb. 153-5°/0.02 Torr
	10	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.f.: 79-80°
	11	CF ₃	Cl	CN	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.f.: 121°-124°
20.	12	CF ₃	Cl	NO ₂	4 Cl	CH ₃	COOH	
	13	CF ₃	Cl	NO ₂	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.f.: 106-10°
	14	CF ₃	Cl	NO ₂	4 Cl	CH ₃	COS-  -Cl	
25.	15	CF ₃	Cl	NO ₂	4 Br	CH ₃	COOCH ₃	
	16	CF ₃	Cl	NO ₂	4 Br	CH ₃	COSCH ₂ -CH=CH ₂	
	17	CF ₃	Cl	NO ₂	4 Br	CH ₃	CONHC ₂ H ₅	
	18	CF ₃	Cl	CN	4 Cl	CH ₃	CN	aceite
	19	CF ₃	Cl	CN	4 Cl	CH ₃	COOH	
	20	CF ₃	Cl	CN	4 Cl	CH ₃	COSC ₂ H ₅	

nº	C	D	B	Ep	R ₁	A	Constante física
5.	21	CF ₃	Cl	-	5 CH ₃	CH ₃ COOCH ₃	
	22	CF ₃	Cl	-	5 CH ₃	CH ₃ · COOH	
	23	CF ₃	Cl	-	5 CH ₃	CH ₃ COSCH ₂ -CH=CH ₂	
	24	CF ₃	Cl	Br	4 Br	CH ₃ COOCH ₃	
	25	CF ₃	Cl	Br	4 Br	CH ₃ COOCH ₂ C≡CH	
10.	26	CF ₃	Cl	Br	4 Br	CH ₃ COOCH ₂ -  -OCH ₃	
	27	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COOC ₂ H ₅	p.f. 49°-51°
	28	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COOCH ₂ CH=CH ₂	p.f. 47°-50°
	29	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COSCH ₂ CH=CH ₂	aceite
	30	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COO iso C ₃ H ₇	
15.	31	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ CON(CH ₃)OCH ₃	aceite
	32	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COO- 	p.f. 53-55°
	33	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COS- 	p.f. 86-89°
	34	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COO- 	p.f. 118-119°
	35	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COOH	p.f. 147°-149°
20.	36	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COOsec.C ₄ H ₉	p.f. 49°-52°
	37	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COOiscC ₄ H ₉	p.f. 58°-59°
	38	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COOCH ₂  CHC ₂ H ₅	aceite
25.	39	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COOCH ₂ C≡CH	p.f. 47-49°
	40	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COOC ₂ H ₄ Cl	aceite


	Nº	C	D	B	Ep	R ₁	A	Constante física
5.	41	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	COON=(CH ₃) ₂	aceite
	42	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	COOC ₂ H ₄ CN	p.f. 75°-79°
	43	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	aceite
	44	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	COOC ₂ H ₄ OCH ₃	aceite
10.	45	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_4\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$	aceite
	46	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	CONH ₂	p.f. 94°-96°
	47	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CON} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$	p.f. 115°-117°
15.	48	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	CONHC ₂ H ₄ OCH ₃	p.f. 89-91°
	49	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	COOCH ₂ CF ₃	p.f. 48-51°
20.	50	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CONH-} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \text{N} \end{array}$	p.f. 124°-125°
	51	CF ₃	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	aceite
	52	CF ₃	Cl	NO ₂	4 Cl	CH ₃	COSCH ₃	aceite
25.	53	CF ₃	Cl	-	4 NO ₂	CH ₃	COOCH ₃	p.eb. 190/0.04 Torr
	54	CF ₃	Cl	Br	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.f. 88-91°
	55	CF ₃	Cl	I	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.f. 102-105°

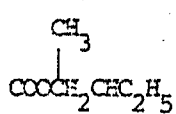
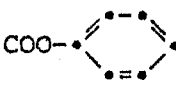
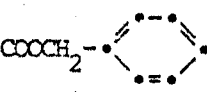
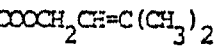
5.

10.

15.

20.

Nº	C	D	B	Ep	R ₁	A	Constante física
56	CF ₃	Cl	- 2	Cl 4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.eb. 162°/0,05 Torr
57	CF ₃	CN	-	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.f. 104-108°
58	CF ₃	CN	Cl	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.f. 105-107°
59	CF ₃	NO ₂	-	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.eb. 183-5°/0,05 Torr
60	CF ₃	NO ₂	Cl	4 Cl	CH ₃	CN	
61	CF ₃	NO ₂	Cl	4 Cl	CH ₃	COOH	
62	CF ₃	NO ₂	Cl	4 Cl	CH ₃	COS- 	
63	CF ₃	NO ₂	NO ₂	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.eb. > 200°/0,01 Torr
64	CF ₃	NO ₂	NO ₂	4 Cl	CH ₃	COOC ₂ H ₄ OCH ₃	
65	CF ₃	NO ₂	NO ₂	4 Cl	CH ₃	CCNHC ₂ H ₄ OCH ₃	
66	Cl	CN	Cl	4 Cl	CH ₃	COOCH ₃	p.f. 113-4°
67	Cl	CN	Cl	4 Cl	CH ₃	COOC ₂ H ₅	
68	Cl	CN	Cl	4 Cl	CH ₃	COOH	p.f. 115°
69	Cl	CN	Cl	4 Cl	CH ₃	COOisoC ₄ H ₉	aceite
70	Cl	CN	Cl	4 Cl	CH ₃	COOnC ₄ H ₉	aceite
71	Cl	CN	Cl	4 Cl	H	COOCH ₃	p.f. 114-116°
72	Cl	CN	Cl	4 Cl	CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	aceite
73	Cl	CN	Cl	4 Br	CH ₃	COOnC ₃ H ₇	aceite

Nº	C	D	B	Ep	R ₁	A	Constante física
5.	74	Cl	CN	Cl	4 Br	CH ₃ 	aceite
	75	Cl	CN	Br	4 Br	CH ₃ COOCH ₃	p.f. 107-9°
	76	Cl	CN	-	5 Cl	CH ₃ COOCH ₃	n _D ²⁵ 1,5736
	77	Cl	NO ₂	-	4 Cl	CH ₃ COOCH ₃	
	78	Cl	NO ₂	-	5 Cl	CH ₃ COOCH ₃	
10.	79	Cl	NO ₂	Cl	4 Cl	CH ₂ COOCH ₃	resina
	80	Cl	Cl	CN	4 Cl	CH ₃ COOCH ₃	
	81	Cl	Cl	I	4 Cl	CH ₃ COOCH ₃	
	82	Cl	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COOCH ₃	p.eb. 190°/ 0,001 Torr
15.	83	Cl	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ 	
	84	Cl	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃ COOCH ₂ CH=CH ₂	aceite
	85	Cl	Cl	NO ₂	4 Cl	CH ₃ COOC ₂ H ₄ Cl	
	86	Cl	Cl	NO ₂	4 Cl	CH ₃ 	
20.	87	Cl	Cl	NO ₂	Cl	CH ₃ COOisoc ₃ H ₇	
	88	Cl	Cl	-	4 Cl	CH ₃ COOCH ₃	aceite
	89	Cl	Cl	NO ₂	4 Cl	CH ₃ COOCH ₃	p.f. 95-6°
	90	Cl	Cl	Cl	4 Br	CH ₃ COOCH ₃	p.eb. 200°/ 0,001 Torr
	91	Cl	Br	NO ₂	2 Cl 4 Cl	H CONH ₂	
25.	92	Cl	Br	NO ₂	2 Cl 4 Cl	CH ₃ 	
	93	Cl	Br	NO ₂	2 Cl 4 Cl	H COOH	



5.

10.

15.

20.

25.

Nº	C	D	B	Ep	R ₁	A	Constante física
94	Cl	Br	NO ₂	2 Cl	4 Cl	H	COS- 
95	Cl	Br	NO ₂	2 Cl	4 Cl	H	COSC ₂ H ₄ SCH ₃
96	Cl	Br	NO ₂	2 Cl	4 Cl	H	COOC ₂ H ₄ SCH ₃
97	Cl	Br	NO ₂	2 Cl	4 Cl	H	CN
98	Br	Br	NC ₂	4 Cl	CH ₃		COOCH ₃
99	Br	Br	NO ₂	4 Cl	CH ₃		CONHCH ₃
100	Br	Br	NO ₂	4 Cl	CH ₃		CON 
101	Cl	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃		COOCH ₂ -CH=CH ₂
102	Cl	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃		CON(CH ₃)OCH ₃
103	Cl	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃		COC ₂ H ₄ Cl
104	Cl	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃		COOCH(CH ₃)C ₂ H ₅
105	Cl	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃		COOC ₂ H ₄ OCH ₃
106	Cl	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃		COOC ₂ H ₄ CN
107	Cl	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃		CONHC ₂ H ₄ OCH ₃
108	Cl	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃		COOC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂
109	NO ₂	-	-	4 Cl	CH ₃		COOCH ₃
110	NO ₂	-	NO ₂	4 Cl	CH ₃		COOCH ₃
111	NO ₂	-	-	5 Cl	CH ₃		COOCH ₃
112	NO ₂	Cl	Cl	4 Cl	CH ₃		COOCH ₃
113	NO ₂	Cl	-	5 Cl	CH ₃		COOCH ₃
114	CN	-	NO ₂	4 Cl	CH ₃		COOCH ₃

aceite, p.eb.
0,001 200°
aceite
aceite
aceite, p.eb.
0,001 210°
aceite, p.eb.
0,001 230°
aceite
aceite
aceite
aceite
p.f. 98-99°
resina

- La preparación de agentes conformes a este invento se realiza de manera ya de sí conocida, por mixturación y molturación íntimas de materias activas de la fórmula general I con vehículos y/o
5. otros agentes de distribución apropiados, eventualmente con adición de antiespumantes, humectantes, dispersantes y/o disolventes que sean inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y usarse en las formas de elaboración siguientes:
10. Formas de elaboración
sólidas: Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos.
15. Concentrados de materia activa dispersables en agua: Polvos para aspersiones (polvos humectables), pastas, emulsiones; concentrados de emulsión.
20. Formas de elaboración
líquidas: Soluciones.
25. Las concentraciones de materia activa en los agentes conformes a este invento son de 1 a 80 % en peso, y eventualmente, para el uso, pueden hallarse también más bajas, como por ejemplo de 0,05 a 1 %.

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

10. La preparación de agentes conformes al invento se expone a continuación más detalladamente mediante los Ejemplos de Formulación que siguen.

Polvos para aspersiones

15. Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 70 % y b) un polvo para aspersiones al 10 %, se emplean los ingredientes siguientes:

- 20.
- a) 70 partes de materia activa,
 - 5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
 - 3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalinsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído,
 - 10 partes de caolín y
 - 12 partes de creta de Champagne;
 - b) 10 partes de una de las materias activas de la fórmula I,
 - 25. 3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos saturados de alcohol graso,

- 5 partes de condensado de ácidos naftalín-sulfónicos y formaldehído y
- 82 partes de caolín.

- Se aplica la materia activa indicada a
- 5. las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele con los demás ingredientes. Se obtienen así polvos para aspersiones de excelente humectabilidad y capacidad de cernimiento en el aire. De tales polvos para as-
 - 10. persiones pueden obtenerse por dilución con agua suspensiones de 0,1 a 8 % de materia activa, las cuales son aptas para combatir las malas hierbas en los cultivos de plantas.

Pasta

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

- 45 partes de una materia activa de la fórmula I,
- 5 partes de silicato sódico de aluminio,
- 20. 14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
- 1 parte de aceite para husillos,
- 10 partes de polietilenglicol y
- 23 partes de agua.

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

Concentrado de emulsión

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

- 5. 25 partes de una materia activa de la fórmula I,
- 10 partes de una mezcla de nonilfenolpolioxi-etileno y dodecibencensulfonato cálcico,
- 10 partes de ciclohexanona y
- 10. 55 partes de xileno.

Este concentrado puede ser diluído con agua para formar emulsiones de concentración apropiada, por ejemplo de 0,1 %. Tales emulsiones son aptas para combatir las malas hierbas en las plantaciones de cultivo.

15. Los nuevos ácidos fenoxi- α -fenoxialcan-carboxílicos y sus derivados de la fórmula I, lo mismo que los agentes que los contienen, poseen excelente acción selectivoherbicida contra las malas hierbas en las más diversas plantaciones de cultivo. Asimismo tienen acción reguladora del crecimiento vegetal.

25. Aunque las nuevas materias activas de la fórmula I son eficaces tanto usadas en preemergencia como en postemergencia, la aplicación en postemergencia como herbicida de contacto parece merecer la preferencia; no obstante, la aplicación en preemergencia también tiene interés. De preferencia, las nuevas materias ac-

tivas se formulan como polvos para aspersiones, al 25 % por ejemplo, o como concentrados emulgibles, al 20 % por ejemplo, y, diluidas con agua, se aplican en postemergencia a las plantaciones.

5. Para demostrar su utilidad como herbicidas (en pre- y post-emergencia) y probar su superioridad sobre las materias activas conocidas de estructura semejante, sirven los métodos de ensayo siguientes:

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

15. En el invernadero, inmediatamente después de sembrar en semilleros las plantas de experimentación, se trató la superficie de la tierra con una dispersión acuosa de las materias activas, dispersión que se había obtenido de un concentrado al 25 % para emulsión o respectivamente, con las materias activas que a causa de solubilidad insuficiente no pueden ser formuladas como concentrado para emulsión, de un polvo al 25 % para aspersiones. Se emplearon cuatro series distintas de concentración, correspondientes a 4, 2, 1 y 0,5 kg de substancia activa por hectárea. Los semilleros se guardaron en el invernadero a 22-25° C y 50-70 % de humedad relativa del aire. La prueba se evaluó al cabo de 3 semanas y los resultados se expresaron de acuerdo con la escala siguiente de notas:
- 25.

- 1 = plantas no germinadas o totalmente extintas
- 2-3 = acción muy intensa
- 4-6 = acción mediana
- 7-8 = acción escasa
- 5. 9 = ninguna acción (como en los controles no tratados).

Sirven de plantas de experimentación, por ejemplo:

	<u>Hordeum</u> (cebada)	<u>Setaria italica</u>
10.	<u>Triticum</u> (trigo)	<u>Echinochloa crus galli</u>
	<u>Zea</u> (maíz)	<u>Beta vulgaris</u>
	<u>Sorghum hybr.</u> (mijo)	<u>Sida spinosa</u>
	<u>Oryza</u> (arroz)	<u>Sesbania exaltata</u>
	<u>Glycine</u> (soja)	<u>Amaranthus retroflexus</u>
15.	<u>Gossypium</u> (algodón)	<u>Sinapis alba</u>
	<u>Avena fatua</u>	<u>Ipomoea purpurea</u>
	<u>Lolium perenne</u>	<u>Galium aparine</u>
	<u>Alopecurus myosuroides</u>	<u>Pastinaca sativa</u>
	<u>Bromus tectorum</u>	<u>Rumex sp.</u>
20.	<u>Cyperus esculentus</u>	<u>Chrysanthemum leucum</u>
	<u>Rottboellia exaltata</u>	<u>Abutilon sp.</u>
	<u>Digitaria sanguinalis</u>	<u>Solanum nigrum</u>

Acción herbicida en postemergencia (herbicida por contacto)

- 25. Después de la brotación (en el estadio de las 4 a 6 hojas) se rociaron con una dispersión acuosa de materia activa en dosificaciones de 0,06, 0,125,

- 0,25 y 0,5 kg de sustancia activa por hectárea buen número (a lo menos 7) de malas hierbas y plantas de cultivo, tanto monocotiledóneas como dicotiledóneas, y se las mantuvo a 24-26° C y 45-60 % de humedad relativa del aire. La prueba se evaluó 15 días a lo menos después del tratamiento y el resultado se expresó como en el ensayo de preemergencia y con la misma escala de notas.

- Los compuestos conformes a este invento que se ensayaron manifestaron en algunas plantas marcada acción herbicida por contacto y en muchas plantas detención del crecimiento como síntoma de las propiedades de inhibición del desarrollo.

Inhibición del desarrollo en las hierbas

- En cubetas de plástico con mezcla de tierra, turba y arena (6:3:1) se sembraron y se irrigan normalmente semillas de las hierbas Lolium perenne, Poa pratensis, Festuca ovina y Dactylis glomerata. Las hierbas brotadas se cortaron cada semana dejándolas a 4 cm de altura y se rociaron, a los 40 días de la siembra y 1 día después del último corte, con caldos de aspersión acuosos de una materia activa de la fórmula I. La cantidad de materia activa se calculó para que fuera de 5 kg de sustancia activa por hectárea. A los 10 días y a los 21 días de la aplicación se evaluó el crecimiento de las hierbas.

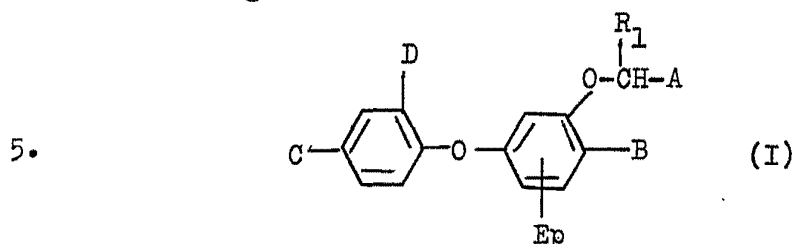
Inhibición del desarrollo en los cereales

- En vasos de plástico se sembraron en tierra esterilizada trigo de verano (Triticum aestivum), cebada de verano (Hordeum vulgare) y centeno (Secale) y se criaron en el invernadero. A los 5 días de la siembra se trataron con un caldo de aspersion de la materia activa los brotes de los cereales. La aplicación a las hojas correspondió a 6 kg de materia activa por hectárea. La evaluación se efectuó a los 21 días.
- 5.
10. Las materias activas de este invento produjeron una inhibición perceptible del crecimiento tanto en las hierbas como en los cereales.

REIVINDICACIONES

=====

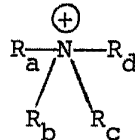
1. Procedimiento para la preparación de derivados de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico, de la fórmula general I



en la que

- R_1 significa hidrógeno, alquilo de C_1-C_4 o alcoxilo de C_2-C_3 -alquilo,
10. A significa el grupo ciano o un radical $-COR$,
- R significa un radical $-OR_3$, SR_4 , $-NR_5R_6$ o $-N=R_2$,
- R_3 significa hidrógeno o el catión de una base $\frac{1}{m} M^{m+}$, donde
- 15.

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



20. (R_a , R_b , R_c y R_d expresan, independientemente uno de otro, hidrógeno, bencilo o un radical alquílico de C_1-C_4 , eventualmente substituído por $-OH$, $-NH_2$ o alcoxilo de C_1-C_4) y

m atiende, como número entero 1, 2 ó 3,
la valencia del catión;

R₃

significa además un radical alquílico de C₁-C₁₂, insustituído o que eventualmente está sustituido por halógeno, nitro, ciano, alcoxilo de C₁-C₈, alquiltio de C₁-C₈, alcanóilo de C₂-C₈, bis-(alquilo de C₁-C₄)-amino, tris-(alquilo de C₁-C₄)-amonio, cicloalquilo de C₃-C₈, cicloalquenilo de

5.

10.

C₃-C₈ o eventualmente también por un radical, insustituído o que está sustituido a su vez por halógeno, por alquilo de C₁-C₄ o por alcoxilo de C₁-C₄ una o más veces, fenílico, fenoxílico o heterocíclico de

15.

5-6 miembros y con 1 a 3 heteroátomos;

- un radical alquenílico de C₃-C₁₈ insustituído o que está sustituido por halógeno;

- un radical alquinílico de C₃-C₈;

- un radical cicloalquílico de C₃-C₁₂,

20.

eventualmente sustituido por halógeno

o por alquilo de C₁-C₄;

- un radical fenílico, insustituído o que está sustituido una o más veces por halógeno, por alquilo de C₁-C₄, por alcoxilo

25.

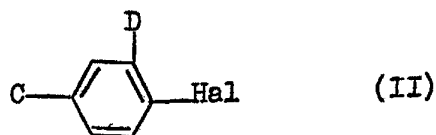
de C₁-C₄, por alquiltio de C₁-C₄, por NO₂, por CF₃ o por CN;

- un anillo heterocíclico de 5-6 miembros y con 1 a 3 heteroátomos,

- R_4 significa lo mismo que R_3 ,
- R_5 y R_6 significan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical alquílico (que eventualmente puede estar substituído por hidroxilo o alcoxilo),
5. alcoxilo, alquenilo, alquinilo, fenilo o bencilo, pudiendo los anillos fenílicos estar substituídos una o más veces por
10. halógeno, por alquilo, por alcoxilo, por alquiltio, por ciano o por nitro,
- o bien
- R_5 y R_6 junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un heterociclo de 5-6 miembros, el cual puede contener aún
15. un segundo heteroátomo, nitrógeno, oxígeno o azufre,
- R_2 significa un radical alquilénico, de preferencia ramificado, ligado al átomo de nitrógeno por un enlace doble,
20. B significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical de ciano o nitro,
- C y D significan cada uno hidrógeno, halógeno o un radical de ciano, nitro o trifluorometilo,
25. E significa un átomo de halógeno o un radical alquílico de C_1-C_4 y
- p significa un número por valor de 1 ó 2.

que constituyen la materia activa en la composición de agentes herbicidas y reguladores del crecimiento vegetal caracterizado por hacerse reaccionar un halobenceno correspondientemente substituido, de la fórmula II

5.



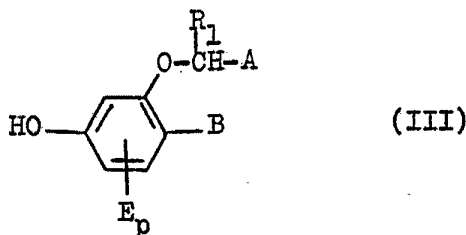
en la que

10.

Hal significa un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo, y C y D tienen el mismo significado que en la fórmula I, reivindicación 1,

con un derivado correspondientemente substituido de ácido hidroxifenóxi-alcancarboxílico, de la fórmula III

15.



en la que

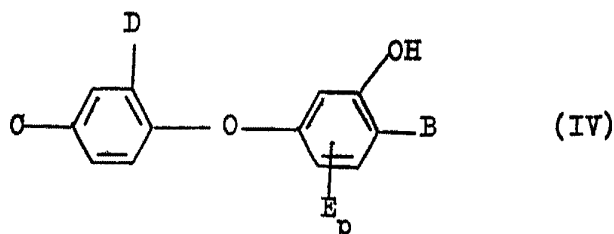
20.

A, E, p y R₁ tienen el mismo significado que en la fórmula general I,

verificándose la reacción en un disolvente y en presencia de una base.

25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una alternativa de su realización, se hace reaccionar, análogamente en un disolvente y en presencia de una base, un éter 3-hidroxi-difenílico correspondientemente substituido, de la fórmula IV



5.

en la que

A, C, D, E y p tienen el mismo significado que en la fórmula general I, de la reivindicación 1,

10.

con un derivado de ácido α -halogencarboxílico de la fórmula V



en la que

15.

Hal denota un átomo de hidrógeno, de preferencia cloro o bromo, y

A y R₁ tiene el mismo significado que en la fórmula general I, de la reivindicación 1.

20.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque opcionalmente, se convierte un compuesto de la fórmula general I antes obtenida y en el que A significa el grupo carboxílico libre, por tratamiento con una base inorgánica u orgánica, en una sal.

25.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, también opcionalmente, se convierte un compuesto de la fórmula I en el que A significa el grupo carboxílico libre en un haluro de ácido y a continuación se convierte éste, por reacción con un alcohol, con un tiol o con una amida, en otro derivado de ácido de acuerdo con la definición de A en la fórmula general I.

5. Procedimiento para la preparación de derivados de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 42 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

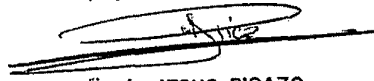
5.

Madrid, a 19 Enero 1979

p.a.

JAIMÉ IBARRA

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO