

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES (19) (11) (21) (22) A1 (10)

| | |
|-----------------------|--------------|
| NUMERO | 477122 |
| FECHA DE PRESENTACION | 24 ENE. 1979 |

(Case 5-11553/=)

PATENTE DE INVENCION

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

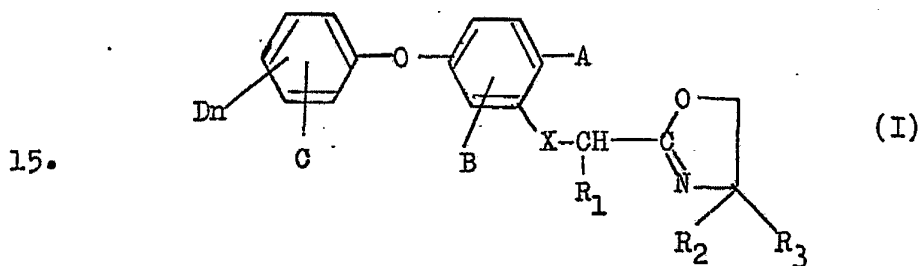
| | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------------|
| 30 PRIORIDADES: | | |
| 31 NUMERO | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 804/78-0 | 25 Enero de 1978 | Suiza |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | A01N, C07D | |
| 64 TITULO DE LA INVENCION | | |
| "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FENOXI-ALQUIL-OXAZOLINAS" | | |
| 71 SOLICITANTE (ES) | | |
| CIBA-GEIGY AG. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| BASILEA (Suiza) | | |
| 72 INVENTOR (ES) | | |
| Dr. Werner Föry, Dr. Beat Böhner, Dr. Dieter Dürr, Dr. Georg Pissiotas, Dr. Otto Rohr y Dr. Henry Szczepanski. | | |
| 73 TITULAR (ES) | | |
| CIBA-GEIGY AG. | | |
| 74 REPRESENTANTE | | |
| D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial. | | |

DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a nuevas fencxi-
-alquil-oxazolinas substituídas en el núcleo, de ac-
ción herbicida y fitorreguladora, al procedimiento
5. para su síntesis, a agentes herbicidas que contienen
como materias activas estos nuevos compuestos y al
empleo de éstos para combatir selectivamente las malas
hierbas en las plantaciones de cultivo y para regular
el crecimiento vegetal.

10. Las nuevas materias activas corresponden
a la fórmula I



en la que

20. A significa hidrógeno, un átomo de halógeno,
el grupo ciano o nitro, el radical amídico
-CONH₂ o el radical tioamídico -CSNH₂,
- B significa hidrógeno, un átomo de halógeno
o un grupo alquílico,
25. C significa halógeno, un grupo de ciano,
nitro o trifluorometilo, el radical amídico
o el radical tioamídico,

- D significa un átomo de halógeno, el grupo ciano o el grupo nitro,
- n significa un número por valor de 0, 1 ó 2,
5. R_1 , R_2 y R_3 , independientemente uno de otro, significan cada uno hidrógeno o un grupo de alquilo de C_1 - C_4 y
- X significa oxígeno, azufre, un grupo sulfínico $-SO-$ o un grupo sulfonílico $-SO_2-$.

10. Por la patente norteamericana 3 877 921 y la DOS 2 613 697 se sabe que pueden emplearse como herbicidas y reguladores de la vegetación fenoxi-alquil-oxazolinás y respectivamente fenoxi-fenoxi-alquil-tetrazoles.

15. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que las nuevas fenoxi-alquil-oxazolinás de la fórmula I tienen aptitud excelente para combatir las malas hierbas dicotiledóneas en cultivos predominantemente monocotiledóneos, como los cereales (trigo, cebada, sorgo), el arroz y el maíz, pero también, esporádicamente,

20. cultivos dicotiledóneos, como la remolacha azucarera o la soja.

Se ha comprobado una compatibilidad muy buena para el arroz, tanto para el "arroz de secano" como para el "arroz acuático".

25. Los compuestos de la fórmula I son eficaces contra las malas hierbas dicotiledóneas siguientes, entre otras: Sinapis alba, Sida spinosa, Sesbania exaltata, Ipomoea purpurea, Galium aparine, Chrysanthemum leucum,

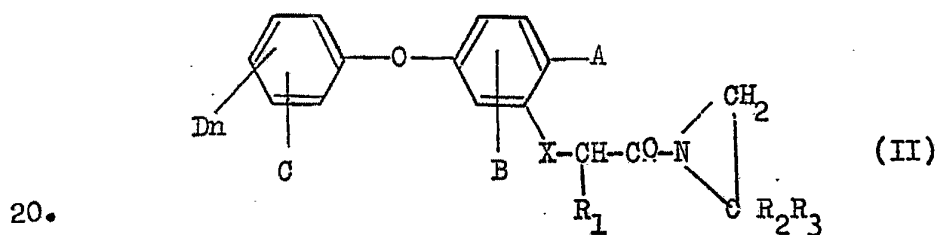
Abutilon, Solanum nigrum, Ammania indica, Rotala indica, etc.

5. Estos nuevos compuestos son ciertamente eficaces también en el método de preemergencia, pero el método de postemergencia se ha revelado como sumamente efectivo y conveniente.

10. Algunas de las nuevas materias activas se prestan asimismo para la defoliación y la desecación, por ejemplo de las plantas de algodón y de patata, poco antes de la recolección.

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

15. Según un primer procedimiento, se producen fenoxi-alkil-etilenimidas de la fórmula II



en la que

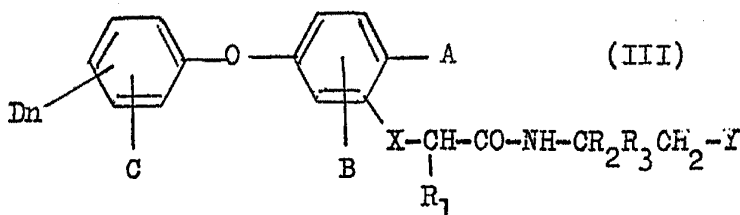
$R_1, R_2, R_3, A, B, C, D, n$ y X

tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I,

25. por transposición de la aciridinil-amida bajo la influencia del ión de yoduro en un disolvente.

En lugar de la etilenimíla, puede también someterse a un cierre de anillo una fenoxi-alkil-etilamida de la fórmula III

5.



en la que

10.

$R_1, R_2, R_3, A, B, C, D, n$ y X

tienen el mismo significado que en la fórmula I, mientras que

Y puede ser el grupo OH, un átomo de halógeno o un radical de éster de ácido sulfónico,

15.

en un disolvente.

Como disolvente entran en cuenta sobre todo disolventes apróticos solubles en agua, por ejemplo alcoholes de peso molecular bajo, cetonas, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo y también hidrocarburos clorados.

20.

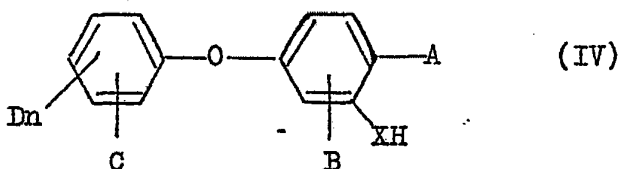
El cierre del anillo se realiza en presencia de una base como, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido amónico cuaternario, cuando Y significa un átomo de halógeno o un radical de ácido sulfónico; pero en condiciones ácidas, por ejemplo en presencia de ácido sulfúrico, cuando Y significa el grupo hidrofílico.

25.

Como catalizador para el cierre del anillo entran en cuenta las sales de metal alcalino o las sales amónicas terciarias de haluros y de ácidos sulfónicos.

5. El cierre del anillo se produce ya a la temperatura del ambiente; para acelerar el proceso, puede calentarse hasta ebullición la mezcla reaccional.

Otra vía más para producir las fenoxi-alquil-oxazolininas de la fórmula I consiste en condensar un meta-fenoxi-fenol de la fórmula IV

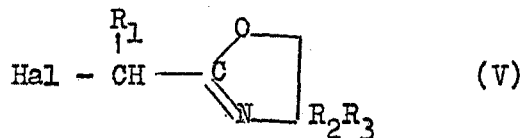


15. donde

A, B, C, D y X tienen el mismo significado que en la fórmula I,

con un haluro alquílico de 2-oxazolina de la fórmula V

20.



donde

Hal significa un átomo de halógeno y

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

en presencia de un agente aceptor de ácido.

- Esta reacción se realiza igualmente en un disolvente miscible con el agua o bien en un halo-hidrocarburo, a presión normal y temperatura que puede hallarse entre la del ambiente y el punto de ebullición de la mezcla reaccional. De preferencia se hierve entonces en reflujo.
- 5.

- En concepto de agente aceptor de ácido pueden usarse hidróxidos acuosos de metal alcalino, como KOH y NaOH, lo mismo que otras materias básicas, como amoníaco, carbonatos, (K_2CO_3 , $NaHCO_3$), alcoholatos ($NaOCH_3$, butilato potásico terciario), pero también bases orgánicas, como la trietilamina, etc. En caso de que como disolvente se use ya una base orgánica (por ejemplo, piridina), ésta sirve al mismo tiempo de agente aceptor de ácido.
- 10.
- 15.

- Las materias de partida de la fórmula II son asequibles de la mejor manera por amidación a partir de los ácidos fenoxi-fenoxi-propiónicos correspondientes, como se ha descrito por ejemplo en la solicitud n° 2867/77 de patente suiza.
- 20.

- La amidación se realiza por métodos ya de sí conocidos, mediante reacción de los haluros o del anhídrido de estos ácidos con etilenimina, con las halogen-etilaminas respectivas o con un sulfonato de 2-amino-etilo.
- 25.

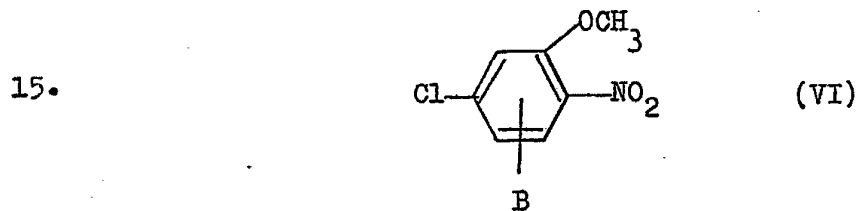
Las materias de partida de la fórmula V son conocidas o pueden producirse fácilmente por proce-

dimientos usuales. Asimismo se conocen ya muchos fenoles de partida de la fórmula IV.

5. Fenoxifenoles de la fórmula IV todavía no descritos se pueden sintetizar con facilidad por métodos y técnicas usuales, como se describe por ejemplo en la DOS 2. 433 y la 2 433 067.

10. Fenoles de partida de la fórmula IV en los que A representa el grupo ciano o un átomo de halógeno se producen ventajosamente a partir de los compuestos nitro respectivos (Am. Soc. 52, 1208 (1930) o bien a partir de las aminas aromáticas obtenidas de ellos por reducción, pasando por las sales de diazonio.

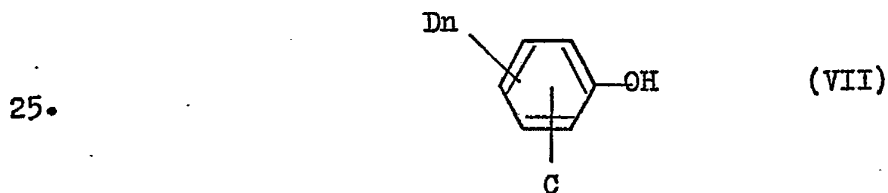
Así, por ejemplo, se puede hacer reaccionar un 2-metoxi-4-cloro-nitrobenzeno de la fórmula



en la que

20. B tiene el mismo significado que en la fórmula I,

con un fenol de la fórmula VII

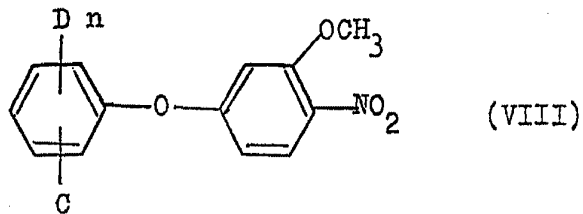


en la que

C, D y n tienen el mismo significado que en la fórmula I,

en medio alcalino, para formar el compuesto de la fórmula VIII

5.



10.

en la que

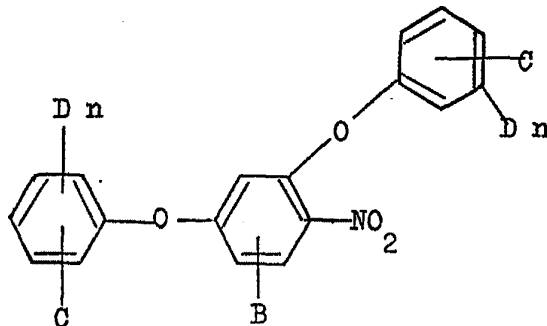
C, D y n tienen el mismo significado que en la fórmula I;

por ejemplo, de acuerdo con los datos de la DOS 2 304 006.

15.

El mismo compuesto nitro se obtiene también por reacción de 2 moles de un fenol de la fórmula VII con un 2,4-dicloronitrobenzenceno, lo que origina como producto intermedio un compuesto

20.



25.

donde

B, C, D y n tienen el mismo significado que en la fórmula I,

el cual luego, por calentamiento con metanol y KOH en dioxano, es "transesterificado" al compuesto metoxílico VIII (método descrito en la DOS 2 533 172).

5. El producto intermedio substituído, nitrado, que así se obtiene es convertido por una reducción usual del grupo nitro en la amina respectiva, que a continuación es transformada en la sal de diazonio (por ejemplo, en cloruro de diazonio). Por último, se reemplaza el grupo diazoico de la sal de diazonio, siguiendo métodos habituales, por el grupo ciano, por un átomo de halógeno o por otro substituyente acorde con el significado de A.
- 10.

15. La reducción del grupo nitro en compuestos de la fórmula VII se realiza, o bien catalíticamente con hidrógeno (por ejemplo, empleando níquel de Raney) en solución en un disolvente inerte, o bien por adición gradual de un haluro alquílico de 2-oxazolina de la fórmula V a una mezcla de hierro en polvo y ácido clorhídrico diluído, a temperatura elevada.

20. La diazoación de la amina obtenida se realiza de la manera ordinaria en solución en ácido clorhídrico diluído, por adición a gotas de una solución acuosa de NaNO_2 a temperaturas inferiores a 5°C .

25. El cambio del grupo diazoico por el grupo ciano se realiza por adición a gotas de la sal de diazonio a una solución acuosa de $\text{K}_3\{\text{Cu}(\text{CN})_4\}$ o bien por adición de cobre en polvo y cianuro de cobre I a la

5. solución de sal de diazonio. Estas reacciones para llegar a éteres p-cianodifenílicos partiendo de éteres p-nitro-difenílicos substituídos han sido ya descritas en la DOS 1 912 600. El grupo ciano puede ser convertido a continuación en el grupo amídico o tioamídico.

10. El cambio del grupo diazoico por cloro se realiza introduciendo en la solución de cloruro de diazonio cloruro de cobre (CuCl) o cobre en polvo finamente dividido.

15. La substitución del grupo diazoico por bromo se realiza de la mejor manera por adición de KBr y CuBr a una solución de sal de diazonio, mientras que la substitución por yodo puede efectuarse ya por acción de yoduro potásico sobre la sal de diazonio.

Finalmente, para obtener de ahí el respectivo fenol libre de partida de la fórmula IV, se disocia el grupo protector etéreo en posición meta (-O-CH₃), por ejemplo valiéndose de HBr en ácido acético glacial.

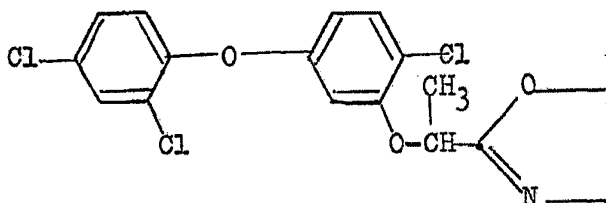
20. En los ejemplos que siguen se ilustra la síntesis de fenoxialquinoxazolininas de la fórmula I individuales. Otras materias activas producidas de modo correspondiente están reseñadas en tablas a continuación de los ejemplos. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

25.

Ejemplo 1

2-[1-{3'-(2",4"-diclorofenoxi)-6'-cloro-

fenoxi}-etil)-oxazolina



5.

10.

15.

20.

Se agita a temperatura de reflujo durante 18 horas una suspensión de 20,3 g de éter 2,4,4'-triclora-3'-hidroxidifenílico, 16,5 g de 2-cloro-etilamida de ácido α -bromopropiónico y 21,2 g de carbonato potásico anhidro en 200 cc de etilmetilcetona, se filtra y se concentra el filtrado por evaporación en vacío. Se disuelve en 105 cc de cloruro de metileno el residuo oleoso (30,1 g), se trata la solución con 3,57 g de bisulfato de tetrabutilamonio y 35 cc de lejía acuosa al 10 % de sosa cáustica y se agita bajo atmósfera de nitrógeno durante 2 horas, a la temperatura del ambiente. Se separa la fase de cloruro de metileno, se lava con agua, se seca y se concentra en vacío por evaporación. Se obtienen 26,4 g del compuesto del título, en forma de aceite que, triturado con un poco de alcohol, se solidifica en una substancia cristalina. Punto de fusión: 85-86°.

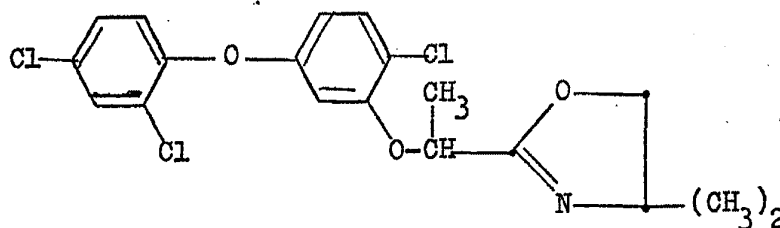
Ejemplo 2

2-{1-[3'-(2',4"-diclorofenoxi)-6'-cloro-

fenoxi]-etil}-4,4-dimetiloxa-

zolina

5.



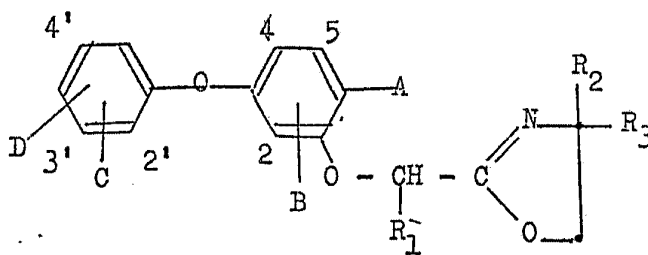
10.

15.

20.

25.

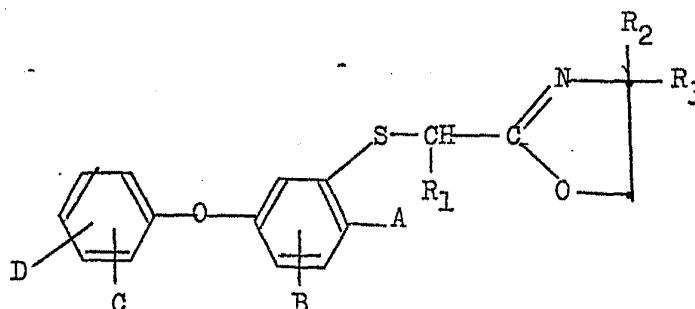
A 50 cc de cloruro de tionilo se añaden con agitación 50 g de 1,1-dimetil-2-hidroxietilamida de ácido α -{3-(2',4'-diclorofenoxi)-6-clorofenoxi}-propiónico. Cuando la reacción exotérmica ha remitido, se deja reposar a la temperatura del ambiente por dos horas, se añaden 100 cc de tolueno y se concentra la mezcla reaccional por evaporación en vacío. El residuo se disuelve en 250 cc de cloruro de metileno, se trata con 60 g de hidróxido sódico pulverizado y con 4 g de cloruro de benciltrietilamonio y se agita durante 30 minutos bajo atmósfera de nitrógeno y a la temperatura del ambiente. Luego se filtra la solución por Celit, se disuelve el residuo en 500 cc de éter, se lava por dos veces con 200 cc cada vez de solución de Na_2CO_3 saturada, se seca y se concentra por evaporación. Se obtienen 43,5 g de la oxazolina. Punto de fusión: 111-112°.



| Comp. nº | A | B (Pos.) | C (Pos.) | D (Pos.) | R ₁ | R ₂ | R ₃ | Constantes físicas |
|----------|-----------------|---------------------|----------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|
| 5. | | | | | | | | |
| 3 | NO ₂ | | Cl(2') | Cl(4') | CH ₃ | | | p.f. 110-120° |
| 4 | CN | | Cl(2') | Cl(4') | CH ₃ | | | |
| 5 | Br | | Cl(2') | Cl(4') | CH ₃ | | | p.f. 70-80° |
| 10. | | | | | | | | |
| 6 | Cl | | Cl(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | p.f. 96-98° |
| 7 | Cl | | Cl(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | p.f. 55° |
| 8 | NO ₂ | | Cl(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | ³⁵ n _D 1.5450 |
| 9 | Cl | | Cl(2') | Br(4') | CH ₃ | | | |
| 10 | Br | | Cl(2') | Br(4') | CH ₃ | | | |
| 11 | CN | | Cl(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | ²⁴ n _D 1.5340 |
| 15. | | | | | | | | |
| 12 | Cl | Cl(4) | Cl(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | aceite |
| 13 | | Cl(4) | Cl(2') | CF ₃ (4') | | | | |
| 14 | Cl | Cl(4) | CN(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | aceite |
| 15 | NO ₂ | Cl(4) | Cl(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | p.f. 50-59° |
| 16 | NO ₂ | Cl(4) | Cl(2') | Cl(4') | CH ₃ | | | aceite |
| 17 | | CH ₃ (5) | Cl(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | |
| 20. | | | | | | | | |
| 18 | Br | | Cl(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | aceite |
| 19 | Cl | | CN(2') | Cl(4') | CH ₃ | | | |
| 20 | CN | | CN(2') | Cl(4') | CH ₃ | | | |
| 21 | NO ₂ | | CN(2') | Cl(4') | CH ₃ | | | |
| 22 | Cl | | CN(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | p.f. 130-136° |
| 25. | | | | | | | | |
| 23 | CN | | CN(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | |
| 24 | NO ₂ | | CN(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | |

| Comp. n° | A | B (Pos.) | C (Pos.) | D (Pos.) | R ₁ | R ₂ | R ₃ | Constantes físicas |
|----------|-----------------|----------|----------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| 25 | Cl | | | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | aceite |
| 26 | CN | | | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | aceite |
| 27 | NO ₂ | | | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | aceite |
| 28 | Cl | | Cl(2') | Cl(4') | H | | | |
| 29 | Cl | | Cl(2') | CF ₃ (4') | H | | | |
| 30 | NO ₂ | | Cl(2') | CF ₃ (4') | H | | | |
| 31 | NO ₂ | | Cl(2') | Cl ₃ (4') | H | | | |
| 32 | Cl | | Cl(2') | Cl(4') | H | CH ₃ | CH ₃ | |
| 33 | NO ₂ | | CN(2') | | CH ₃ | CH ₃ | | p.f. 99-101° |

15.



20.

| | | | | | | | | |
|----|----|--|--------|----------------------|-----------------|--|--|--------|
| 32 | Cl | | Cl(2') | Cl(4') | CH ₃ | | | aceite |
| 33 | Cl | | Cl(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | aceite |
| 34 | | | Cl(2') | CF ₃ (4') | CH ₃ | | | |
| 35 | | | Cl(2') | Cl(4') | CH ₃ | | | |

Las nuevas materias activas de la fórmula I son compuestos estables y resultan solubles en los disolventes orgánicos usuales, como alcoholes, éteres, cetonas, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, etc.

5. 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 materias de vehículo apropiadas y/o agentes de distribución, eventualmente con
10. adición de agentes, inertes para las materias activas, antiespumantes, humectantes, dispersantes y/o disolventes. Las materias activas pueden hallarse y usarse en las formas de elaboración siguientes:

Formas de elaboración

15. sólidas: Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos.
20. Concentrados de materia activa dispersables en agua: Polvos para aspersiones (povos humectables), pastas, emulsiones, concentrados de emulsión.
25. Formas de elaboración líquidas: Soluciones.

Las concentraciones de materia activa en los agentes conformes a este invento importan de 1 a 80 % en

peso y eventualmente pueden ser también pequeñas, de un 0,05 a 1 %, durante el uso.

5. A los agentes conformes al invento que se han descrito pueden agregarse otras materias o agentes biocidas. La preparación de agentes conformes al invento se ilustra mediante los Ejemplos de Formulación que siguen.

Granulado

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

- 5 partes de una de las materias activas de la fórmula I,
0,25 partes de epiclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
15. 3,50 partes de polietilenglicol y
91 partes de caolín (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; se añaden luego el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se concentra por evaporación en vacío.

Polvos para aspersiones

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

5. a) 70 partes de una materia activa de la fórmula I,
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;
10. b) 10 partes de una materia activa de la fórmula I,
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
5 partes de condensado de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído y
15. 82 partes de caolín.

20. Se aplica la materia activa indicada a las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele con los demás ingredientes. Se obtienen polvos para aspersiones que tienen excelente humectabilidad y capacidad de cernimiento en el aire. De tales polvos para aspersiones pueden obtenerse por dilución con agua suspensiones de 0,1 a 80 % de materia activa, las cuales son aptas para combatir las malas hierbas en los cultivos vegetales.

25. Pasta

Para preparar una pasta al 45 % se emplean las materias siguientes:

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

15. 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:

20. 25 partes de una materia activa de la fórmula I,
5 partes de una mezcla de nonilfenolpolioxi-etileno y dodecilbencensulfonato cálcico,
35 partes de 3,3,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona y
25. 35 partes de dimetilformamida.

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

ejemplo de 0,1 a 10 %. Tales emulsiones son aptas para combatir las malas hierbas en las plantaciones de cultivo.

5. Las nuevas fenoxialquiloxyzolinas de la fórmula I, así como los agentes que las contienen, poseen excelente acción selectivoherbicida contra las malas hierbas en diversas plantaciones de cultivo, preferentemente monocotiledóneas, y además ejercen acción reguladora del crecimiento vegetal.

10. Un campo de aplicación especialmente preferido es la lucha selectiva contra las malas hierbas, sobre todo dicotiledóneas, por ejemplo en cultivos de cereales, especialmente en el arroz, pero también en la soja.

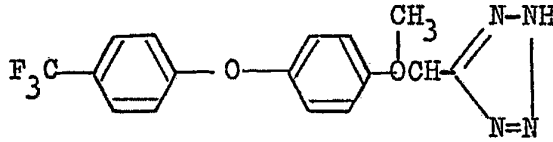
15. Aunque las nuevas materias activas de la fórmula I son eficaces en preemergencia y en postemergencia, la aplicación en postemergencia como herbicida por contacto parece merecer predilección, si bien tiene también interés la aplicación en preemergencia.

20. Preferentemente las nuevas materias activas se formulan como polvos para aspersiones, al 25 % por ejemplo, o como concentrados emulgibles, al 20 % por ejemplo, y diluídas con agua se aplican en postemergencia a las plantaciones.

25. Acción herbicida en la aplicación de las materias activas después de la brotación de las plantas (postemergencia)

El compuesto A = 5-[1'-(para-trifluorometilfenoxi)-fenoxi)-etil]-tetrazol, de la fórmula

5.



es conocido por la DOS n° 2 613 697.

10.

En otro ensayo se rocian con dispersiones diluidas de materia activa, en cantidades de aplicación de 0,5, 1 y 2 kg por hectárea, plantas en el estadio de las 4 a 6 hojas. Se mantienen luego las plantas igualmente por 15 días en el invernadero a 24-26° C y 45-60 % de humedad relativa del aire antes de evaluar la prueba de acuerdo con la escala de notas indicada antes. Los resultados están compendiados en la tabla que sigue.

15.

| Compuesto ensayado: | N° 1 | | | N° 6 | | | N° 22 | | | B | | |
|--------------------------|------|---|---|------|---|---|-------|---|---|-----|---|---|
| Cantidad aplicada kg/ha: | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 2 |

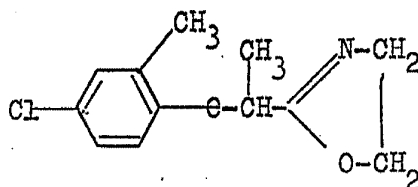
20.

Planta:

| | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Abutilon sp | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | - | - | 1 | 7 | 6 | 6 |
| Amaranthus retroflexus | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | - | - | 1 | 3 | 2 | 2 |
| Galium aparine | 3 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | - | - | 4 | 9 | 8 | 4 |
| Sinapis alba | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | - | - | 1 | 2 | 2 | 2 |

25.

B = 2-[1'-(4"-cloro-2"-metil-fenoxi)-etil]-oxazolina,
de la fórmula



5.

según la patente norteamericana n° 3 877 921.

Acción selectivoherbicida en el arroz por el método
de postemergencia

10.

Se transplantan en el invernadero a grandes
semilleros rectangulares de Eternita unas plantitas de
arroz de 25 días de edad. Entre las hileras de las
plantas de arroz se siembran luego semillas de las
malas hierbas, corrientes en los cultivos de arroz,

15.

Echinochloa crus galli, Cyperus difformis, Ammania
indica y Rotala indica. Se riegan bien los semilleros
y se mantienen a temperatura de unos 25° y humedad alta
del aire. A los 12 días, cuando las malas hierbas ya
han brotado y se hallan en el estadio de las 2 a 3

20.

hojas, se cubre la tierra del semillero con una capa
de agua de 2,5 cm de altura. Luego se aplica por medio
de una pipeta la materia activa, formulada como concen-
trado de emulsión, entre las hileras de las plantas;
el concentrado de emulsión está diluido y se aplica

25.

de manera que corresponda a una cantidad de aplicación
en el campo de 2 y 1 kg de materia activa por hectárea.
El ensayo se evalúa a las 4 semanas.

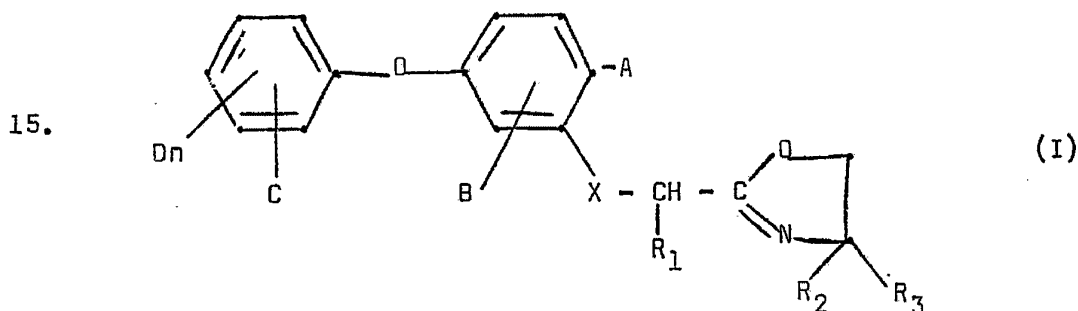
En este ensayo, el Compuesto nº 1 ha perjudicado gravemente las malas hierbas dicotiledóneas Ammania indica y Rotala indica y perceptiblemente la hierba Cyperus difformis. En la Echinochloa crus galli aparecieron meramente ligeros daños, mientras que el arroz se mantuvo indemne.

= . =

REIVINDICACIONES

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

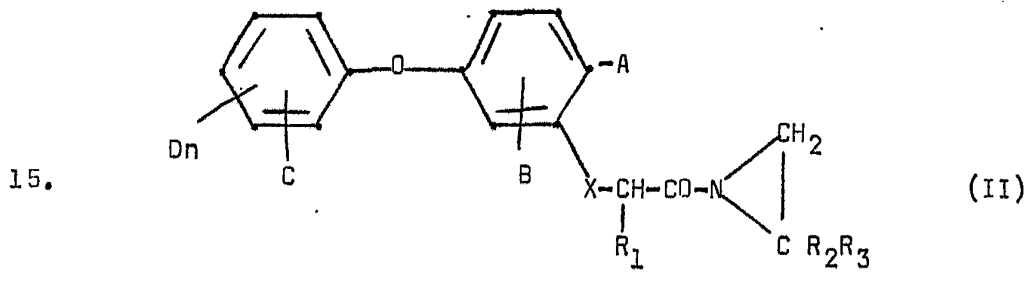
1. Procedimiento para la preparación de fenoxi-alquil-oxazolinas, de la fórmula general (I)



en la que

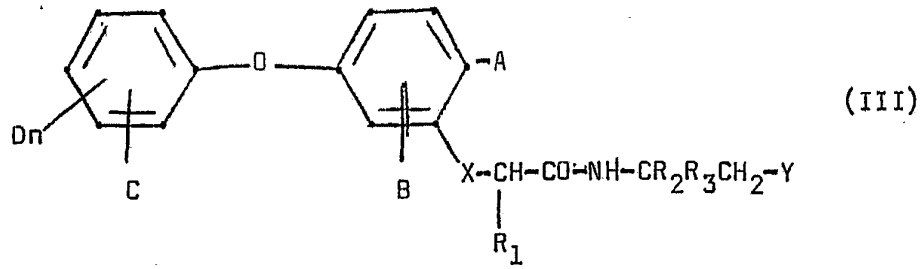
20. A significa hidrógeno, un átomo de halógeno el grupo ciano o nitro, el radical amídico CONH_2 o el radical tioamídico -CSNH_2 ,
- B significa hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo alquílico,
25. C significa halógeno, un grupo de ciano, nitro o trifluorometilo, el radical amídico o el radical tioamídico,
- D significa un átomo de halógeno, el grupo ciano o el grupo nitro,

- n significa un número por valor de 0, 1 ó 2,
 R_1, R_2 y R_3 , independientemente uno de otro, significan
 cada uno hidrógeno o un grupo de alquilo
 de C_1-C_4 y
- 5. X significa oxígeno, azufre, un grupo sulfi-
 nílico $-SO-$ o un grupo sulfonílico $-SO_2-$,
 que constituyen la materia activa en la obtención de agentes
 herbicidas, especialmente indicados para el tratamiento selec-
 tivo de malas hierbas en el cultivo de monocotiledóneas, par-
 ticularmente en los cereales, maíz y arroz caracterizado por
 10. transponerse, en una fenoxi-alquil-etilenimida de la fórmula II



- en la que
 $R_1, R_2, R_3, A, B, C, D$ y X
 tienen el mismo significado que en la fór-
 mula general I
- 20. el anillo aciridinílico a anillo oxazolínico, cuyo proceso
 se lleva a cabo en un medio disolvente y bajo influencia del
 ión yoduro.

- 2. Procedimiento según la reivindicación
 1, caracterizado en una alternativa de su realización por
 llevarse al cierre del anillo una fenoxi-alquil-etilamida de
 la fórmula III



5.

en la que

$R_1, R_2, R_3, A, B, C, D$ y X

tienen el mismo significado que en la fórmula general I de la reivindicación 1, mientras que

10.

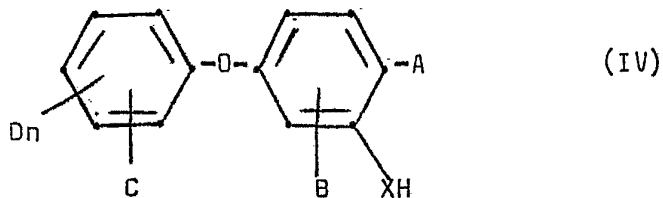
Y puede significar el grupo OH , un átomo de halógeno o un radical de ácido sulfónico,

en un disolvente preferentemente aprótico acuosoluble a temperatura entre la ambiente y la de ebullición, en presencia de un catalizador elegido entre las sales de metal alcalino o sales amónicas terciarias de haluros o de ácidos sulfónicos y en presencia de una base, cuando Y significa halógeno o radical de ácido sulfónico, o en medio ácido cuando Y significa el grupo OH .

15.

20.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en otra alternativa de su realización por condensarse un meta-fenoxi fenol de la fórmula IV



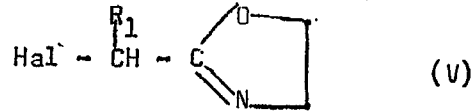
25.

en la que

A, B, C, D y X

tienen el mismo significado que en la fórmula general I, de la reivindicación 1,

con un haluro alquílico de 2-oxazolina de la fórmula V



donde

5. Hal significa un átomo de halógeno y R₁, R₂ y R₃ tienen el mismo significado que en la fórmula general I de la reivindicación 1, en presencia de un aceptor de ácido, conduciendo la reacción en un disolvente preferentemente acuoso soluble ó en un halohidrocarburo y a temperatura entre la ambiente y la de ebullición de la masa reaccional.
- 10.

4. Procedimiento para la preparación de fenoxi-alquil-oxazolininas.

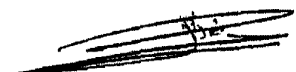
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24.ENE. 1979

p.a.

JAIMÉ ISERN

p.p.



Firmado: JESUS PICAZO