



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 977.179	10 A1
21	23 FECHA DE PRESENTACION 26 ENE. 1979	

(Case 5-11557/=)  
**PATENTE DE INVENCION**

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

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO 928/78-7	22 FECHA 27 de Enero de 1978	23 PAIS Suiza
------------------------------------------	---------------------------------	------------------

27 FECHA DE PUBLICIDAD	21 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D	22 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------	--------------------------------------

24 TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES AMINOALQUILICOS INSATURADOS DE ACIDO PIRIDILOXI-FENOXI- $\alpha$ -PROPIONICO"

21 SOLICITANTE (S) CIBA-GEIGY AG. DOMICILIO DEL SOLICITANTE BASILEA (Suiza)	22 INVENTOR (ES) Dr. Rolf Schurter, Dr. Hermann Rempfler y Dr. Beat Böhner.	23 TITULAR (ES) CIBA-GEIGY AG.	24 REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.
--------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------

DESCRIPCIÓN

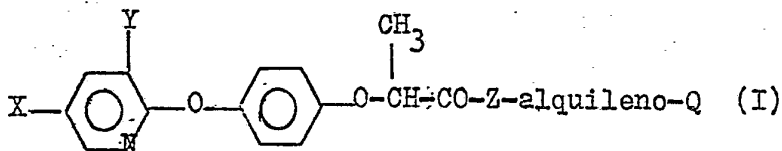
Este invento se refiere a nuevos ésteres aminoalquílicos de ácido piridiloxi-fenoxi- $\alpha$ -propiónico que tienen acción herbicida y reguladora del crecimiento vegetal, al procedimiento para su síntesis, a agentes que los contienen como materias activas y al empleo de estos ésteres, o de agentes que los contengan, como herbicidas o para la regulación del crecimiento vegetal.

5.

10.

Los ésteres aminoalquílicos de ácido piridiloxi-fenoxi-propiónico son compuestos nuevos y corresponden a la fórmula .

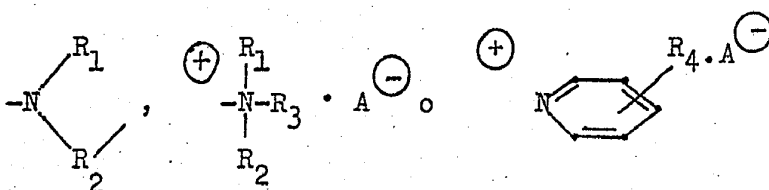
15.



en la que

- X significa un átomo de halógeno o el grupo trifluorometílico,
- Y significa hidrógeno, un átomo de halógeno o el grupo trifluorometílico,
- Z significa oxígeno o azufre,
- "alquileno" significa un radical alquílico de  $C_2-C_6$ , inramificado o ramificado, eventualmente interrumpido por oxígeno,
- Q significa un radical de amino o de amonio.

25.



5.  $R_1$  significa hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_6$  insustituído o sustituido por hidroxilo, por halógeno, por ciano, por alcoxilo de  $C_1-C_4$ , por carboxilo o por alcoxilo de  $C_1-C_4$ -carbonilo; alqueno de  $C_3-C_6$ , eventualmente sustituido por halógeno, o
10. alquinilo de  $C_3-C_6$ ,
15.  $R_2$  significa lo mismo que  $R_1$  o bien fenilo, insustituído o sustituido por halógeno, por alquilo de  $C_1-C_4$ , por alcoxilo de  $C_1-C_4$ , por alquiltio de  $C_1-C_4$ , por ciano, por nitro o por trifluorometilo,
20.  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos, significan igualmente un heterociclo de 5 ó 6 miembros, el cual puede contener como segundo heteroátomo oxígeno, azufre o nitrógeno y estar sustituido por alquilo de  $C_1-C_4$  o por fenilo,
- $R_3$  significa lo mismo que  $R_1$ ,
- $R_4$  significa hidrógeno, metilo, etilo o halógeno y
25.  $A^-$  significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico.

- En esta fórmula, los átomos de halógeno son preferentemente cloro o bromo. Los radicales alquílicos o alquenílicos contienen el número que se indica de átomos de carbono y pueden ser ramificados o inramificados. Como radicales alquenílicos se prefieren el radical alílico y el metalílico, eventualmente clorados; el radical alquínílico preferido es el radical propargílico. Como heterociclos Q de 5 ó 6 miembros, formados por los radicales  $R_1$  y  $R_2$  junto con el átomo de nitrógeno a que éstos están unidos, entran en cuenta preferentemente el anillo pirrólico; el pirrolidínico, el piridínico, el piperidínico, el morfolinico, el tiomorfolinico y asimismo el piperacínico. Estos anillos pueden estar substituidos por un radical alquílico de  $C_1-C_4$ , de preferencia por metilo, y el radical piperacínico puede estarlo igualmente por fenilo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Por nuevas publicaciones se han dado a conocer ésteres de ácido fenoxi-fenoxi-propiónico y ésteres de ácido piridiloxi-fenoxi-propiónico de estructura química semejante; véase las DOS 2 546 251, 2 617 804 y 2 623 558.
- 20.

- Las materias activas de la fórmula I conformes a este invento y los agentes herbicidas que las contienen como componente activo son útiles en particular para combatir selectivamente las malas hierbas de difícil combatibilidad en las plantaciones de cultivo,
- 25.

incluso en los cultivos de plantas monocotiledóneas, como el trigo y otras especies de cereales. Los compuestos conformes a este invento son pues de buena tolerancia para las plantas de cultivo, como el trigo, y muy eficaces contra las malas hierbas.

5. Los ésteres ya conocidos de ácido fenoxi-fenoxi-alcancarboxílico substituídos en la cadena lateral de éster por los radicales de amino o de amonio en concordancia con el estado de la técnica, como los ésteres y tioésteres ya citados de la DT-OS 2 617 804 y respectivamente 2 623 558, son para las plantas de cultivo sensibles, como por ejemplo el trigo, demasiado agresivos o bien, si tienen buena compatibilidad, despliegan actividad demasiado escasa contra las malas hierbas que se han de combatir.

10. Las materias activas de este invento se distinguen de ellos por una compatibilidad claramente mejor para las plantas de cultivo, como en particular el trigo (selectividad), o por mejor actividad contra las malas hierbas, como en particular la Avena fatua (avena loca).

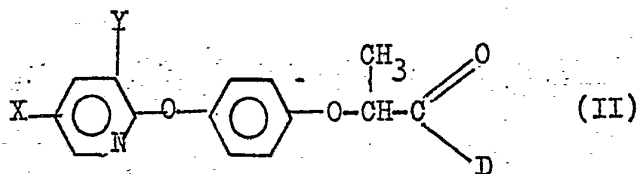
15. Misión de este invento ha sido pues crear nuevos derivados de la serie de los ácidos 4-(piridiloxi)- $\alpha$ -fenoxi-propiónicos y -propiontiólicos que respecto a los compuestos conocidos de estructura semejante son superiores en la acción herbicida contra las malas

25.

hierbas difíciles de combatir y resultan más tolerables para las plantas de cultivo importantes, como el trigo, o sea que constituyen un enriquecimiento de la técnica.

5. Para la síntesis de los nuevos ésteres de la fórmula I sirven procedimientos ya de sí conocidos.

10. Según uno de estos procedimientos, se hace reaccionar un haluro correspondiente de ácido 4-(3',5'-dihalogen-píridil-(2')-oxi)- $\alpha$ -fenoxi-propiónico de la fórmula II

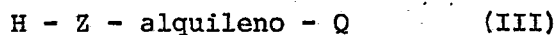


en la que

X e Y tienen el mismo significado que en la fórmula I y

20. D representa un átomo de halógeno o un radical de éster reactivo,

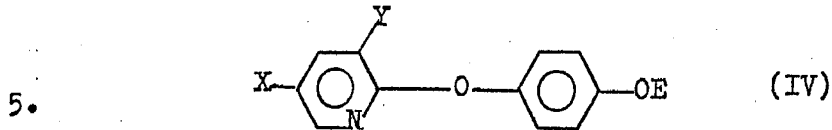
en presencia de un aceptor básico de ácido, con un alcohol o tiol de la fórmula III



donde

25. "alquileo", Q y Z tienen el mismo significado que en la fórmula I.

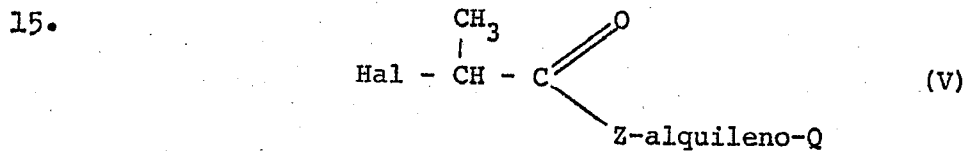
Según otro procedimiento, se hace reaccionar el éter hidroxi-fenil-piridílico respectivo, o una sal de éste, de la fórmula IV



donde

- X e Y tienen el mismo significado que en la fórmula I y
10. E significa hidrógeno o el equivalente de un catión de metal alcalino o alcalinotérreo,

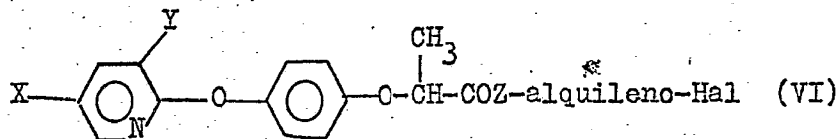
con un éster de ácido  $\alpha$ -halogenopropión(tiól)ico de la fórmula V



donde

- "alquileo", Hal, Q y Z
20. tienen el mismo significado que en la fórmula I,
- en presencia de un aceptor de ácido (una base).

- Por último, los compuestos de la fórmula I pueden sintetizarse también, de manera ya de sí conocida, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula VI
- 25.



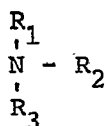
5. donde

"alquileo", X, Y y Z

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

Hal significa un átomo de halógeno,

10. con una amina de la fórmula VII



(VII)

donde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen el mismo significado que en la

15. fórmula I.

Además, pueden sintetizarse también compuestos amónicos cuaternarios haciendo reaccionar de la manera ordinaria un compuesto de la fórmula I en que Q signifique el radical amínico



20. con un compuesto de la fórmula VIII



(VIII).

En estas fórmulas, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y A tienen el mismo significado que en la fórmula I.

25. Estas reacciones se efectúan en disolventes, a la presión normal o en recipiente de presión, a 0-180°

C, preferentemente a 20-150° C. Para acelerar la reacción, se puede calentar la mezcla reaccional hasta el punto de ebullición del disolvente.

- Las reacciones se realizan de preferencia en un disolvente que sea inerte para los componentes de la reacción. Entran en cuenta como disolventes los de las más diversas clases, como hidrocarburos alifáticos y aromáticos, eventualmente clorados (por ejemplo, cloruro de etileno, etc.), así como disolventes orgánicos polares, por ejemplo alcoholes, éteres, cetonas, amidas, ésteres estables, como metiletilcetona, dimetoxietano, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, tetrahidrofurano, etc.

- En concepto de aceptores básicos de ácido para la reacción con los compuestos de halógeno de las fórmulas II y V pueden usarse hidróxidos acuosos de metal alcalino, como KOH y NaOH, lo mismo que otras materias básicas corrientes, como los carbonatos ( $K_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ) y los alcoholatos ( $NaOCH_3$  y butilato potásico terciario), pero también bases orgánicas, como la trietilamina, etc.

- Las materias de partida de las fórmulas II a V son en parte conocidas o pueden sintetizarse por procedimientos conocidos.

- Se puede llegar también a los ésteres de ácido propiontiólico de la fórmula I (Z = azufre) haciendo reaccionar el respectivo ácido 4-(piridil-(2')-

-oxi)- $\alpha$ -fenoxi-propiontióico libre, o una sal metálica de este ácido, con un haluro aminoalquílico de la fórmula Hal-alquileo-Q en presencia de una base.

5. El ácido propiontióico libre citado antes y sus sales metálicas, lo mismo que su síntesis a partir del haluro respectivo de ácido propiónico con sulfuro de hidrógeno, Na<sub>2</sub>S o NaHS en presencia de un aceptor básico de ácido, constituyen objeto de una solicitud pendiente de patente. El ácido 4-(3',5'-dicloro-  
10. -piridil-(2')-oxi)- $\alpha$ -fenoxi-propiontióico sintetizado por este método es un aceite con índice de refracción  $n_D^{21} = 1,5787$ , que después de cristalización funde a 85-87° C.

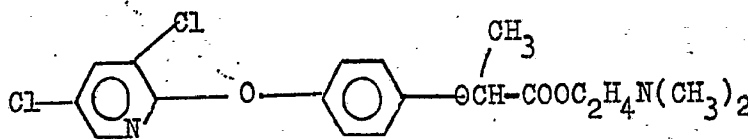
15. Los ejemplos que siguen ilustran la síntesis de algunas de las materias activas de la fórmula I conformes al invento. Otras materias finales de la fórmula I sintetizadas de manera correspondiente o por otro de los métodos mencionados en el texto están reseñadas en tabla a continuación de los ejemplos.

20.

Ejemplo 1

Ester dimetilaminoetílico de ácido  $\alpha$ -[4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi]-propiónico

25.



5. a) A la temperatura del ambiente se instilan en una mezcla de 15,0 g (0,165 moles) de 2-dimetilaminoetanol, 22,9 cc (0,165 moles) de trietilamina y 300 cc de cloruro de metileno 51,9 g (0,15 moles) de cloruro de ácido  $\alpha$ -{4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi}-propiónico. Al mismo tiempo se deja subir la temperatura hasta 35°. Después de una hora de agitación, se añaden 100 cc de agua y se sigue agitando bien. Se filtra la fase orgánica directamente por una pequeña columna de gel de sílice y con la concentración del filtrado por evaporación se obtienen 55,3 g (92,3 % de la teoría) del producto anterior, en forma de aceite amarillo, límpido, con índice de refracción  $n_D^{20} = 1,5498$ .

15.

El cloruro de ácido que es necesario como material de partida se sintetiza así:

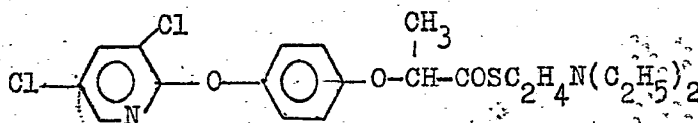
20. b) Se tratan con 30 cc de cloruro de tionilo 26,8 g (0,082 moles) de ácido  $\alpha$ -(4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi)-propiónico y cuando el desprendimiento de gas ha cesado se calienta hasta 50° C. Al cabo de 2 horas se concentra la mezcla reaccional por evaporación en vacío, se la trata con 100 cc de tolueno y se la vuelve a concentrar por evaporación. Se obtiene como producto un aceite de color pardo oscuro, que empieza a cristalizar despacio. Resultan 25,9 g (86,7 %) de cloruro de ácido  $\alpha$ -(4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi)-propiónico, de punto de fusión 45° C.

25.

Ejemplo 2

Ester S-dietilamino-etílico de ácido  $\alpha$ -{4-  
--(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi}-tio-  
propiónico

5.



10.

a) Se depositan 16,0 g (0,046 moles) de ácido  $\alpha$ -{4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi}-tiopropiónico disueltos en 50 cc de metiletilcetona y se tratan a la temperatura del ambiente con 14,4 g (0,104 moles) de carbonato potásico. Por la reacción exotérmica la temperatura sube hasta 28° C.

15.

Al cabo de 30 minutos se añaden 8,6 g (0,05 moles) de cloruro de 2-dietilaminoetilo·HCl, con lo cual la temperatura sube rápidamente hasta 40°. Se deja en agitación a esta temperatura y luego se filtra.

20.

la mezcla reaccional directamente por una columna pequeña de gel de sílice. Concentrando por evaporación el filtrado se obtiene un aceite amarillo límpido, 8,6 g (42,2 % de la teoría) del producto del título, que tiene el índice de refracción  $n_D^{20} = 1,5616$ .

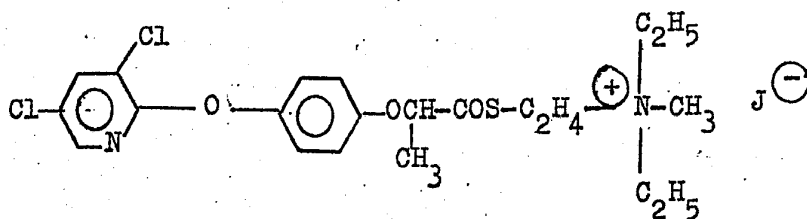
El ácido tiopropiónico utilizado como material de partida se sintetizó del modo siguiente:

- En una mezcla de 8,9 g de KOH en 4,9 cc de agua y 75 cc de dimetoxietano que se ha saturado con H<sub>2</sub>S a 10-15° C y con agitación intensa se instilan 17,2 g (0,0496 moles) de cloruro de ácido α-(4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi)-propiónico
5. sintetizado según el Ejemplo 1, b). Durante la instalación se mantiene la temperatura a 10° C con un baño de hielo. A continuación se deja en agitación a la temperatura del ambiente por 30 minutos y se vierte
10. la mezcla reaccional en 150 cc de hielo y agua. Se ajusta a pH 1 con HCl concentrado la solución turbia, de color pardo; se precipita entonces un aceite pardo, que es recogido en cloruro de metileno. Se aplica la
15. fase orgánica directamente por una columna pequeña de gel de sílice y se eluye con cloruro de metileno. Después de concentrar por evaporación la solución de color amarillo claro, se obtiene un aceite anaranjado, límpido. Este cristaliza al ser triturado con éter de petróleo. Se obtienen 16,8 g de ácido α-(4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi)-propiónico, en forma de
20. cristales amarillos, de punto de fusión 85-87° C.

Ejemplo 3

Yoduro de éster S-(2-dietilmetil-amonio)-etílico de ácido α-{4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi}-tiopropiónico

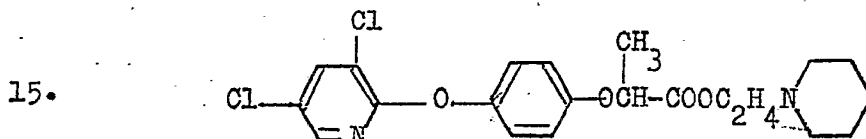
25.



- A la temperatura del ambiente se tratan con 20 cc de yoduro de metilo 4,6 g (0,0104 moles) del éster S-(2-dietilamino)-etílico de ácido  $\alpha$ -{4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi}-tiopropiónico
5. obtenido según el Ejemplo 2. Durante 10 minutos se calienta la mezcla reaccional a 35° C y luego se la concentra por evaporación en vacío, lo que deja un residuo sólido. Se tritura éste con un poco de éter, se filtra y después de secar se obtienen 4,2 g (70 %
10. de la teoría) del producto del título, en forma de polvo cristalino amarillo, que funde a 80°.

Ejemplo 4

Ester 2-N-piperidinoetílico de ácido  $\alpha$ -{4-(3',5'-dicloropirid-2'-iloxi)-fenoxi}-propiónico



- a) Se calientan a 100° 15,2 g (0,035 moles) de éster 2-bromoetílico de ácido  $\alpha$ -{4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi}-propiónico junto con
20. 10 cc de tolueno y 7,4 cc (0,075 moles) de piperidina. Con ello entra todo en solución y al cabo de 2 horas el cromatograma de capa delgada no muestra ya nada del material de partida. Se diluye entonces la mezcla reaccional con un poco de acetato de etilo
25. y se lava con agua. La fase orgánica se seca con

sulfato sódico y se concentra por evaporación. Se obtienen así 13,2 g (85,7 %) del producto del título, con índice de refracción  $n_D^{21} = 1,5448$ .

El producto de partida se obtuvo de la manera siguiente:

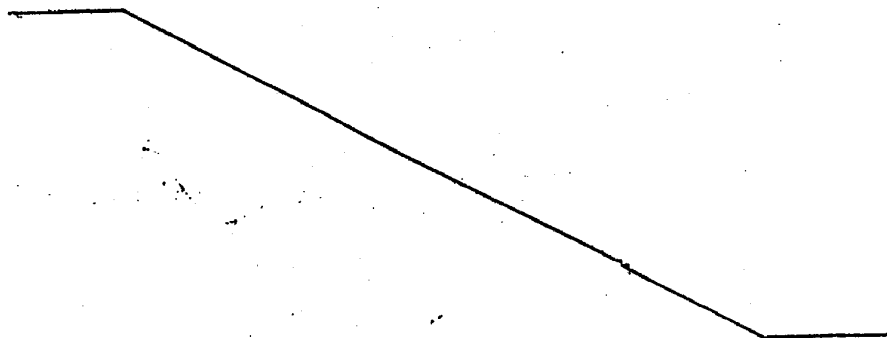
5.

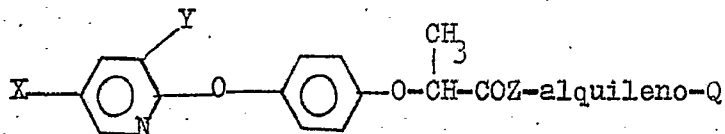
- b) A 10°, se instilan en una mezcla de 39 cc (0,55 moles) de etilenbromhidrina y 76 cc (0,55 moles) de trietilamina y 300 cc de tolueno 173,0 g (0,5 moles) de cloruro de ácido  $\alpha$ -{4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi}-propiónico. La reacción se desarrolla con ligera exotermia. Al cabo de 10 minutos de agitación, no aparece ya en el cromatograma de capa delgada ningún vestigio del material de partida. Se lava la mezcla reaccional con un poco de agua, se seca la fase orgánica con sulfato sódico y se la concentra por evaporación. Se obtiene como residuo un aceite límpido, amarillo, que al ser triturado con éter de petróleo forma cristales blancos y da 181 g (83,4 %) de éster 2-bromoetilico de ácido  $\alpha$ -{4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi}-propiónico, con punto de fusión de 106-107°.

10.

15.

20.





5.		Nº	X	Y	-Z-alkileno-Q	Constante física
		1	Cl	Cl	$-O-C_2H_4N(CH_3)_2$	$n_D^{20}$ 1.5498 (Ejemplo 1)
		2	Cl	Cl	$-S-C_2H_4N(CH_2C_2H_5)_2$	$n_D^{20}$ 1.5616 (Ejemplo 2)
		3	Cl	Cl	$-S-C_2H_4N^+(CH_2C_2H_5)_2 I^-$	p.f. 80° (Ejemplo 3)
10.		4	Cl	H	$-OC_3H_6N(CH_3)_2$	
		5	Cl	CN	$-OC_2H_4N(CH_3)_2$	
		6	Br	Br	$-OC_2H_4N^+(CH_3)_3 Br^-$	
		7	Br	H	$-S-C_2H_4N(C_2H_5)_2$	
		8	CF <sub>3</sub>	H	$-OC_2H_4N(CH_3)_2$	
15.		9	CF <sub>3</sub>	Cl	$-OC_3H_6NHCH_3$	
		10	CF <sub>3</sub>	H	$-S-C_2H_4-N$ (piperidine ring)	
		11	Cl	Cl	$-O-C_2H_4-N$ (piperidine ring)	$n_D^{22}$ 1.5652
		12	Cl	Cl	$-S-C_2H_4-N$ (piperidine ring with CH <sub>3</sub> )	
20.		13	Cl	CN	$-S-C_3H_6-N-CH_2-CH=CH_2$	
		14	Cl	Cl	$-O-C_2H_4N(CH_2-CH=CH_2)_2$	$n_D^{22}$ 1.5586
		15	Cl	H	$-OC_2H_4N(C_2H_4OH)_2$	
25.		16	Cl	H	$-OC_2H_4N^+(CH_3)(C_2H_4OH)_2 Br^-$	

Nº	X	Y	-Z-alkileno-Q	Constante física	
5.	17	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \text{Cl}^-$	p.f. 80° (desc.)
	18	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \text{Cl}^-$	p.f. 75° (desc.)
	19	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{C}_6\text{H}_{11} \text{Cl}^-$ H	p.f. 162-64°
10.	20	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{N}\text{C}_6\text{H}_{11}$	$n_D^{21}$ 1.5448 (Ejemplo 4)
	21	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{N}\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	$n_D^{21}$ 1.5415
15.	22	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{matrix}$	$n_D^{21}$ 1.5598
	23	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	$n_D^{21}$ 1.5781
20.	24	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$n_D^{21}$ 1.5501
	25	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$	$n_D^{21}$ 1.5572
	26	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{C}_2\text{H}_5 \text{Cl}^-$ H	$n_D^{21}$ 1.5511
25.	27	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OCH}_3 \text{Cl}^-$ H	$n_D^{21}$ 1.5397

Nº	X	Y	-Z-alquileo-Q	Constante física
5.	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_3$	$n_D^{21}$ 1.5543
	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$n_D^{21}$ 1.5578
	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CN}$	
10.	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	$n_D^{21}$ 1.5507
	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	
	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{N}-\text{CH}_3$	$n_D^{21}$ 1.5580
	Cl	Cl	$-\text{OC}_2\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n_D^{21}$ 1.5433
15.	Cl	Cl	$-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{N}} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{Cl}^-$	$n_D^{21}$ 1.5930
	Cl	Cl	$-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{N}} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$	
20.	Cl	Cl	$-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{N}} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_3 \text{Cl}^-$	
25.	Cl	Cl	$-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{N}} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$	

El invento atañe también a agentes herbicidas que contienen una de las nuevas materias activas de la fórmula I, así como al procedimiento para combatir en preemergencia, y especialmente en postemergencia, las malas hierbas, en particular las malas hierbas monocotiledóneas.

Los agentes conformes al invento pueden hallarse en las formulaciones que son habituales.

La preparación de agentes conformes al invento se realiza de manera ya de sí conocida, por mixturación y molturación íntimas de materias activas de la fórmula I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y usarse en las formas de elaboración siguientes:

Formas de elaboración

sólidas: Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos.

Concentrados de materia activa dispersables en

agua: Polvos para aspersiones (povos humectables), pastas, emulsiones.

Formas de elaboración

líquidas: Soluciones.

La preparación de agentes conformes al invento se ilustra por medio de los Ejemplos de Formulación que siguen.

Polvos para aspersiones

5. Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 50 %, b) al 25 % y c) al 10 % se emplean los ingredientes siguientes:
10. a) 50 partes de éster dimetilamino-etílico de ácido  $\alpha$ -[4-(3',5'-dicloro-piridil-2'-oxi)-fenoxi]-propiónico,  
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,  
3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalínsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído,
15. 20 partes de caolín y  
22 partes de creta de Champagne;
20. b) 25 partes de la materia activa anterior,  
5 partes de oleilmetiltaurida, sal sódica,  
2,5 partes de condensado de ácidos naftalínsulfónicos y formaldehído,  
0,5 partes de carboximetilcelulosa,  
5 partes de silicato potásico de aluminio, neutro, y  
62 partes de caolín;
25. 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
- 82 partes de caolín.

- Se aplica la materia activa indicada a las
- 5. materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele. Se obtienen así polvos para aspersiones de excelente humectabilidad y capacidad de cernimiento en el aire. De tales polvos para aspersiones pueden obtenerse por dilución con agua
  - 10. suspensiones de cualquier concentración que se desee de materia activa. Tales suspensiones se usan para combatir las plantas adventicias y las malas hierbas en las plantaciones de cultivo, por el método de pre-emergencia, y para el tratamiento de las instalaciones
  - 15. de césped.

Pasta

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

- 20. 45 partes de éster S-dietilamino-etílico de ácido  $\alpha$ -{4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi}-propiónico,
- 5 partes de silicato sódico de aluminio,
- 14 partes de éter cetilpolietilenglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
- 25. 1 parte de éter oleilpolietilenglicólico con 5 moles de óxido de etileno,
- 2 partes de aceite para husillos,

- 23 partes de agua y
- 10 partes de polietilenglicol.

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 componerse suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrado de emulsión

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

- 25 partes de éster 5-dialilamino-etílico de ácido  $\alpha$ -{4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi}-propiontiólico,
- 10 partes de mezcla de nonilfenolpolioxi-etileno y dodecilbencensulfonato cálcico,
- 15. partes de ciclohexanona y
- 10 partes de ciclohexanona y
- 55 partes de xileno.

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

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.

25. Los agentes de este invento que contienen como componente activo un compuesto, a lo menos, de la

- fórmula I son aptos especialmente para combatir selectivamente las malas hierbas monocotiledóneas de difícil combatibilidad, por aplicación en preemergencia y sobre todo en postemergencia, en las plantaciones de cultivo, como por ejemplo el trigo, pero también en la soja, el algodón, la remolacha azucarera, etc.

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

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

- En el invernadero, inmediatamente después de sembrar en semilleros las plantas de experimentación, se trata la superficie de la tierra con una dispersión acuosa de las materias activas, obtenida de un concentrado para emulsión al 25 % y respectivamente de unos polvos para aspersiones al 25 % con las materias activas que a causa de solubilidad insuficiente no pueden ser formuladas como concentrado para emulsión. Se usan cuatro series distintas de concentración, correspondientes a 4, 2, 1 y 0,5 kg de substancia activa por hectárea. Los semilleros se mantienen en el invernadero a 22-25° C y 50-70 % de humedad relativa del aire. El experimento se evalúa a las 3 semanas y los resultados se expresan de acuerdo con la escala de notas siguiente:

- 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 los controles sin tratar)  
- = planta no ensayada en esta concentración de materia activa.

Como plantas experimentales sirven, por

10. ejemplo:

<u>Hordeum</u> (cebada)	<u>Setaria italica</u>
<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>
15. <u>Oryza</u> (arroz)	<u>Sesbania exaltata</u>
<u>Glycine</u> (soja)	<u>Amaranthus retroflexus</u>
<u>Gossypium</u> (algodón)	<u>Sinapis alba</u>
<u>Avena fatua</u>	<u>Ipomoea purpurea</u>
<u>Lolium perenne</u>	<u>Galium aparine</u>
20. <u>Alopecurus myosuroides</u>	<u>Pastinaca sativa</u>
<u>Bromus tectorum</u>	<u>Rumex sp.</u>
<u>Cyperus esculentus</u>	<u>Chrysanthemum leucum</u>
<u>Rottboellia exaltata</u>	<u>Abutilon sp.</u>
<u>Digitaria sanguinalis</u>	<u>Solanum nigrum</u>

25. Acción herbicida en postemergencia (Acción herbicida por contacto)

Después de la brotación (estadio de las 4 a 6 hojas) se roció con una dispersión acuosa de materia

- activa, en dosificaciones de 0,06, 0,125, 0,25, 0,5, 1, 2 y 4 kg de materia activa por hectárea, buen número de malas hierbas y plantas de cultivo (por lo menos 7). Se guardaron las plantas a 24°-26° C y 45 a 60 % de humedad relativa del aire y a los 15 días del tratamiento se evaluó la prueba. El resultado se expresó como en el ensayo de preemergencia, como la misma escala de notas.

10. La acción selectiva de los compuestos de este invento contra la Avena fatua (avena loca) en los cultivos de trigo se demostró por medio del ensayo siguiente:

15. En el invernadero, se sembraron con semillas de trigo y de avena loca unas macetas. Al cabo de unas 2 semanas, cuando las plantas estaban ya brotadas y habían llegado al estadio de las 3 a 4 hojas, se las roció con concentrados para suspensión acuosos y diluidos. Se tomó tal cantidad de materia activa que correspondiera a una cantidad de aplicación en el campo de 1/8, 1/4, 1/2, 1 ó 2 kg por hectárea.
20. Luego se mantuvieron las macetas en el invernadero a 24-26° C y 45-60 % de humedad del aire. El ensayo se evaluó a las tres semanas de acuerdo con la escala de notas expuesta antes.

25. Junto a compuestos de este invento se ensayaron las sustancias siguientes:

A. Ester dimetilamino-etílico de ácido  $\alpha$ -{4-(4'-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}-propiónico, conocido por la DOS 2 617 804.

5. B. Yoduro de éster 2-(trimetilamonio)-etílico de ácido  $\alpha$ -{4-(4'-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}-propiónico, conocido por la DOS 2 617 804.
- C. Morfolin-amida de ácido  $\alpha$ -{4-(3',5'-dicloropiridil-2'-oxi)-fenoxi}-propiónico, conocida por la DOS 2 546 251.
- D. Cloruro del éster 2N-pirrolidinio-etílico del ácido  $\alpha$ -{4-(2',4'-diclorofenoxi)-fenoxi}-propiónico, conocido por la DOS 2 623 558.

10. Los resultados están compendiados en la tabla que sigue.

Planta	Avena loca (avena fatua)				Trigo			
15. Cantidad aplicada en	2	1	1/2	1/4	2	1	1/2	1/4
20. Compuesto n°								
1	1	1	1	1	4	8	9	9
2	1	1	1	1	6	8	9	9
3	1	1	2	2	9	9	9	9
A	1	1	2	3	1	2	4	5
B	1	1	2	7	1	2	9	9

25. En estas condiciones, los compuestos 1, 2 y 3 del invento exterminan la avena loca, mientras que respetan el trigo.

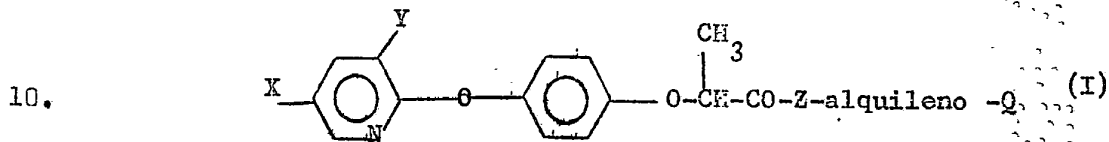
En otro ensayo, más extenso, se obtuvieron los resultados siguientes:

Planta;	Avena	Lolium	Alopecurus	Rottboellia	Digitaria	Echinochloa	Trigo	Soja	Remolacha
Cantidad	fatua	perenne	mysuroides	exaltata	sanguinalis	crus galli			azucarera
aplicada:	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
kg/ha	2 4 8	2 4 8	2 4 8	2 4 8	2 4 8	2 4 8	2 4 8	2 4 8	2 4 8
Compuesto ng									
1	1 1 1 3	1 2 2 3	1 2 2 2	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	8 9 9 9	9 9 9 9	9 9 9 9
2	1 1 1 2	1 2 2 6	1 2 3 4	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	8 9 9 9	9 9 9 9	9 9 9 9
3	1 2 2 3	2 3 7 8	3 4 4 9	1 1 2 4	1 2 2 2	1 1 1 1	9 9 9 9	9 9 9 9	9 9 9 9
11	1 1 1 2	1 1 1 1	1 1 1 2	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 9 9 9	9 9 9 9	9 9 9 9
14	1 1 1 2	1 1 1 3	1 1 1 2	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	3 9 9 9	9 9 9 9	9 9 9 9
19	1 1 1 6	1 1 5 6	1 1 1 3	1 1 1 2	1 1 1 2	1 1 1 1	7 9 9 9	9 9 9 9	9 9 9 9
C	6 9 9 9	8 9 9 9	7 7 8 8	7 9 9 9	2 2 6 6	1 1 7 9	9 9 9 9	9 9 9 9	9 9 9 9
D	7 8 9 -	9 9 9 -	9 9 9 -	7 8 9 -	7 8 8 -	1 1 2 -	9 9 9 9	9 9 9 9	9 9 9 9

REIVINDICACIONES

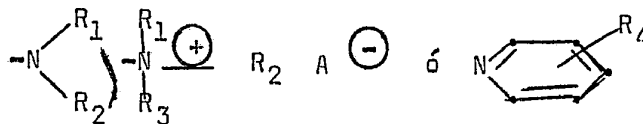
Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Procedimiento para la preparación de ésteres aminoalquílicos insaturados de ácido piridiloxi-fenoxi- $\alpha$ -propiónico, de la fórmula general I



en la que

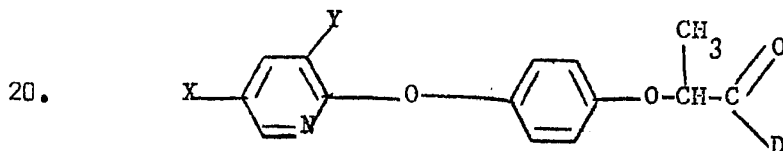
- X significa un átomo de halógeno o el grupo trifluorometílico,
15. Y significa hidrógeno, un átomo de halógeno o el grupo trifluorometílico,
- Z significa oxígeno o azufre,
- "alquileo" significa un radical alquílico de  $C_2-C_6$ , inramificado o ramificado, eventualmente interrumpido por oxígeno,
20. Q significa un radical de amino o de amonio



25.  $R_1$  significa hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_6$  insustituído o sustituido por hidroxilo, por halógeno, por ciano, por alcoxilo de  $C_1-C_4$  por carboxilo o por alcoxilo de  $C_1-C_4$ -carbonilo; alqueno de  $C_3-C_6$ , eventualmente substituí-

- do por halógeno, o alquinilo de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>,
- R<sub>2</sub> significa lo mismo que R<sub>1</sub> o bien fenilo,  
 insustituido o sustituido por halógeno,  
 por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por alcoxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 por ciano, por nitro o por trifluorometilo,
5. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, junto con el átomo de nitrógeno a que están  
 unidos, significan igualmente un heterociclo  
 de 5 ó 6 miembros, el cual puede contener como  
 segundo heteroátomo oxígeno, azufre o nitró-  
 genio y estar sustituido por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>  
 o por fenilo,
10. R<sub>3</sub> significa lo mismo que R<sub>1</sub>,  
 R<sub>4</sub> significa hidrogeno, metilo, etilo o halógeno y  
 A ⊖ significa el anión de un ácido orgánico o inor-  
 gánico,
- 15.

caracterizado por hacerse reaccionar un haluro correspondien-  
 te de ácido propiónico de la fórmula II



- en la que los símbolos
- X e Y tienen el mismo significado que en la fór-  
 mula general I, y
25. D significa un átomo de halógeno o bien un  
 radical de éster reactivo,  
 en presencia de un aceptor básico de ácido, con un alcohol  
 aminoalquílico o tiol aminoalquílico de la fórmula III

H - Z - alquileo - Q

(III)

donde

"alquileo", Q y Z

tienen la misma definición que en la fórmula general I.

5.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado en que particularmente cuando en la fórmula general I Z es azufre se hace reaccionar un ácido 4-(piridil-2'-oxi)- $\alpha$ -fenoxitiolpropiónico libre, o una sal metálica

10.

suya, con un haluro de aminoalquilo de la fórmula

Hal - alquileo - Q,

en presencia de una base, obteniéndose los correspondientes ésteres del ácido citado.

3. Procedimiento para la preparación de

15.

ésteres aminoalquílicos insaturados de ácido piridiloxi-fenoxi- $\alpha$ -propiónico,

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 Enero 1979

P. d.

