

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.
(Case 5-11574/-)

(19) ES	(21) NUMERO	(20) A1
(22)	477400	
	FECHA DE PRESENTACION	
	2 FEB. 1979	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
1214/78-6	3 Febrero 1978	Suiza

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

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DEL ESTER CIANOMETILICO DEL ACIDO 4-(P-TRIFLUOROMETILFENOXI)-~~4~~-FENOXI-PROPIONICO"

(71) SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Beat Böhner y Dr. Otto Rohr.

(73) TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG.

(74) REPRESENTANTE

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

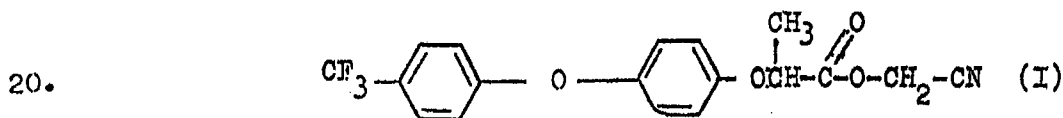
DESCRIPCIÓN

- Este invento se refiere a un nuevo éster de actividad herbicida, que es el éster cianometílico del ácido 4-(p-trifluorometil-fenoxi)- α -fenoxi-propiónico, al procedimiento para la síntesis de este éster, a un agente herbicida que contiene como materia activa este nuevo éster y al empleo del nuevo éster y de los agentes que lo contengan en la lucha selectiva contra las malas hierbas, en particular gramíneas, en las plantaciones de cultivo dicotiledóneas.
- 5.
10. Por las publicaciones de patente alemana 1 912 600, 2 311 638, 2 613 675, 2 613 697 y 2 639 796, así como por las publicaciones de patente norteamericana 3 322 525 y 4 059 435, se han dado a conocer ya como materias activas herbicidas éteres cianodifenílicos y éteres cianoalcoxidifenílicos halogenados y/o trifluorometilados. Los ésteres cianoetílicos del ácido 4-(p-trifluorometilfenoxi)- α -fenoxi-propiónico han sido ya descritos en la patente belga n° 856 101 y en la DOS 2 628 384.
- 15.
20. Las materias activas mencionadas antes tienen, con cantidades de aplicación bajas, acción relativamente débil contra las malas hierbas gramíneas (monocotiledóneas) en método de preemergencia o de postemergencia o bien no son selectivas en las planta-

ciones de cultivo dicotiledóneas, por lo que sólo son aptas limitadamente para la lucha selectiva contra las malas hierbas en las plantaciones de cultivo dicotiledóneas.

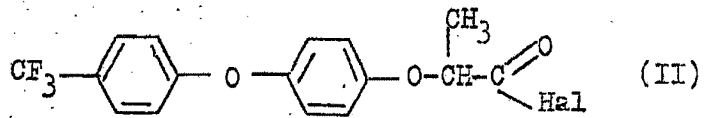
5. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que el éster cianometílico del ácido 4-(p-trifluorometilfenoxi)- α -fenoxi-propiónico tiene acción mucho mejor contra las gramíneas (plantas monocotiledóneas) y prácticamente no perjudica los cultivos, o sea que resulta muy apropiado para combatir las malas hierbas en las plantaciones de cultivo dicotiledóneas, como algodón, soja, remolacha azucarera, leguminosas, etc.; lo más sorprendente es que también resulta claramente superior al correspondiente éster cianoetílico de la DOS 2 628 384 en la lucha contra las malas hierbas resistentes (Avena fatua).
- 10.
- 15.

El nuevo éster de este invento tiene la fórmula I



Para la síntesis del nuevo éster de la fórmula I sirven métodos ya de sí conocidos.

25. Según un primer procedimiento, se hace reaccionar un haluro de ácido 4-(p-trifluorometilfenoxi)- α -fenoxi-propiónico de la fórmula II

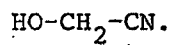


en la que

5.

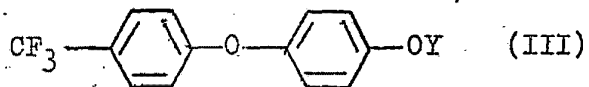
Hal representa cloro o bromo,

en presencia de un aceptor básico de ácido, con ciano-
metanol (nitrilo de ácido glicólico)



10.

Según otro procedimiento, se hace reaccio-
nar el éter hidroxidifenílico, o una sal de éste, de
la fórmula III



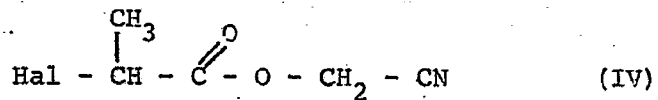
15.

en la que

Y significa hidrógeno o el catión de un
metal alcalino,

con un éster cianometílico de ácido α -halogenpropió-
nico de la fórmula IV

20.



en la que

Hal representa cloro o bromo,

en presencia de un aceptor de ácido.

Las materias de partida de las fórmulas II y III son conocidas. La IV puede sintetizarse de acuerdo con a) del Ejemplo 2.

5. Las reacciones se llevan a cabo preferentemente en un disolvente o diluyente que sea inerte para los componentes de la reacción. Sirven los de las más diversas clases, como hidrocarburos alifáticos y aromáticos, eventualmente clorados, y asimismo disolventes orgánicos polares, inertes, como éteres, 10. cetonas, amidas, ésteres estables, por ejemplo cloruro de metileno, metil-etil-cetona, dimetoxietano, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, tetrahidrofurano, etc.

15. En concepto de aceptores básicos de ácido para las reacciones con los compuestos de halógeno de las fórmulas II y IV pueden usarse hidróxidos acuosos de metal alcalino, como KOH y NaOH, lo mismo que otras materias básicas corrientes, como carbonatos (K_2CO_3 , $NaHCO_3$), alcoholatos ($NaOCH_3$ y butilato potásico terciario), pero en particular también bases orgánicas, 20. como la trietilamina, etc.

Los ejemplos que siguen ilustran la síntesis del éster cianometílico de la fórmula I a que se refiere el invento.

25.

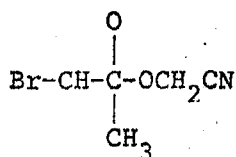
Ejemplo 1

A 10° C, se añaden a gotas 17,2 g (0,05 moles) de cloruro de ácido 4-(4'-trifluorometilfenoxi)-

5. α -fenoxi-propiónico a una mezcla de 3,13 g (0,055 moles) de nitrilo de ácido glicólico (cianometanol) al 100 % y 5,5 g (0,054 moles) de trietilamina en 50 cc de cloruro de metileno. Se deja luego en agitación por una hora a la temperatura del ambiente, se añaden 100 cc de agua y se separa la fase orgánica. Se filtra ésta directamente en una columna pequeña de gel de sílice y se la concentra por evaporación. Se obtiene así un producto sólido, que es triturado con éter de petróleo y filtrado. Después de secar, se obtienen 13,2 g (72,5 %) de éster cianometílico de ácido 4-(4'-trifluorometilfenoxi)- α -fenoxi-propiónico, con punto de fusión de 53-56° C.

Ejemplo 2

15. a) Se disuelven en 500 cc de dimetoxietano 215,9 g (1,0 mol) de bromuro de ácido α -bromopropiónico y a 10° C se trata despacio la solución con 62,8 g (1,1 mol) de nitrilo de ácido glicólico. A continuación se instilan, a 10-20° C, 111,3 (1,1 moles) de trietilamina. Se agita la mezcla reaccional durante 10 minutos a la temperatura del ambiente y se la filtra por succión sobre Hyflo. El filtrado se concentra por evaporación y el residuo se destila en vacío de chorro de agua. Se obtienen como fracción principal 107,9 g (55,7 %) de éster cianometílico de ácido α -bromopropiónico, con punto de ebullición de 109° C / 17 Torr y la fórmula
- 20.
- 25.



- b) Se agitan en reflujo durante 2 horas
5. 15,2 g (0,06 moles) de 4-(4'-trifluorometilfenoxi)-fenol con 9,7 g (0,07 moles) de carbonato potásico en 50 cc de metiletilcetona. Se añaden luego, a 50° C, 12,1 g (0,063 moles) del éster cianometílico de ácido α -bromopropiónico producido según a) y se
10. deja en agitación a 50° C por 15 horas. A continuación se filtra la mezcla reaccional y se la concentra por evaporación. El residuo es disuelto en cloruro de metileno y se filtra la solución por una columna pequeña de gel de sílice. Luego se la concentra por
15. evaporación y se seca, con lo cual se obtienen 16,6 g (76 %) de éster cianometílico de ácido 4-(4'-trifluorometilfenoxi)- α -fenoxi)-propiónico, que es idéntico al producido según el Ejemplo 1 y funde a 53-56° C.

20. La materia activa de este invento es un compuesto estable, soluble en los disolventes orgánicos habituales, como alcoholes, cetonas, éteres, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, etc.

25. El invento atañe también a agentes herbicidas que contienen la nueva materia activa de la fórmula I, así como al procedimiento para combatir en pre-emergencia y postemergencia las plantas adventicias, en particular las malas hierbas monocotiledóneas.

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

La preparación de agentes conformes a este invento se realiza de manera ya de sí conocida, por mixturación y molturación íntimas de la materia activa de la fórmula I con materias de vehículo apropiadas y/o agentes de distribución apropiados, eventualmente con adición de antiespumantes, humectantes, dispersantes o disolventes que sean inertes para la materia activa. Esta puede hallarse y usarse en las formas de elaboración siguientes:

5.

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 (povos humectables), pastas, emulsiones; concentrados de emulsión.

Formas de elaboración

20.

líquidas: Soluciones.

25.

La concentración de materia activa en los agentes conformes a este invento es de 1 a 80 % en peso y antes del uso puede también ser diluida hasta concentraciones bajas, por ejemplo de 0,05 a 1 %. Las cantidades de aplicación son normalmente de 0,25 kg de materia activa por hectárea, preferentemente de 0,25 a 4 kg por hectárea.

La preparación de agentes conformes al invento se ilustra por medio de los Ejemplos de Formulación que siguen. En ellos, las partes significan partes en peso.

5. Granulado

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

- 5 partes del éster de la fórmula I conforme al invento,
- 10. 0,25 partes de epíclorohidrina,
- 0,25 partes de éter cetilpolietilenglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
- 3,50 partes de polietilenglicol y
- 15. 91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

Se mezcla la substancia activa con la epíclorohidrina y se disuelve en 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpolietilenglicólico. La solución asíobtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se concentra por evaporación en vacío.

20. Polvos para aspersiones

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

5. a) 50 partes de la materia activa del invento,
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalinsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído,
20 partes de caolín y
22 partes de creta de Champagne;
10. b) 25 partes de la materia activa anterior,
5 partes de oleilmetiltaurida, sal sódica,
2,5 partes de condensado de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído,
0,5 partes de carboximetilcelulosa,
5 partes de silicato potásico de aluminio, neutro, y
15. 62 partes de caolín;
- 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 naftalinsulfónicos y formaldehído y
20. 82 partes de caolín.

25. Se aplica la materia activa indicada a las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele. Se obtienen así polvos para aspersiones de excelente humectabilidad y capacidad de cernimiento en el aire. De tales polvos para aspersiones pueden formarse por dilución con agua

suspensiones de cualquier concentración que se desee de materia activa. Tales suspensiones se emplean para combatir las malas hierbas en las plantaciones de cultivo.

5. Pasta

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

- 45 partes de materia activa,
- 5 partes de silicato sódico de aluminio,
- 10. 14 partes de éter cetilpolietilenglicólico,
con 8 moles de óxido de etileno,
- 1 parte de éter oleilpolietilenglicólico,
con 5 moles de óxido de etileno,
- 2 partes de aceite para husillos,
- 15. 23 partes de agua y
- 10 partes de polietilenglicol.

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

20.

Concentrado de emulsión

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

- 25. 25 partes de materia activa,
- 10 partes de mezcla de nonilfenolpolioxietileno y dodecibencensulfonato cálcico,

10 partes de cilcohexanona y
55 partes de xileno.

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

5.

Los agentes conformes a este invento que contienen como componente activo el nuevo éster de la fórmula I son aptos especialmente para la lucha selectiva contra las malas hierbas monocotiledóneas en aplicación de preemergencia y en particular de postemergencia en las plantaciones de cultivo dicotiledóneas, como por ejemplo soja, algodón, remolacha azucarera, leguminosas, trébol, alfalfa, melones, pepinos, tabaco, etc.

10.

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

15.

Acción herbicida en preemergencia (inhibición de la germinación)

20.

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 la materia activa, dispersión que se ha obtenido de un polvo al 25 % para aspersiones o de un concentrado de 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 guardan en el invernadero a 22-25° C y 50-70 % de hume-

25.

del tratamiento se evalúa la prueba y se expresa el resultado como en el ensayo de preemergencia, por medio de la misma escala de notas.

Resultados del ensayo en postemergencia

5.

10.

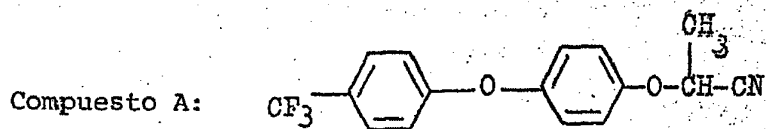
15.

Planta	Cantidad aplicada de materia activa de la fórmula I				
	kg/ha				
	2	1	0,5	0,25	0,125
Soja (planta de cultivo)	9	9	9	9	9
Lolium	1	1	2	2	3
Alopecurus	1	1	1	2	2
Bromus	1	1	1	2	2
Rottboellia	1	1	1	1	1
Digitaria	1	1	1	1	1
Setaria	1	1	1	1	1
Echinochloa	1	1	1	1	1

20.

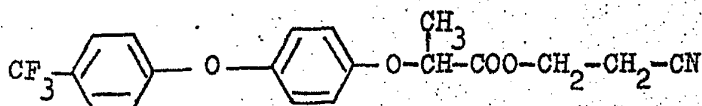
25.

En un ensayo comparativo se averiguó, en otra prueba en postemergencia la acción herbicida selectiva del éster cianometílico de la fórmula I, conforme a este invento, en la remolacha azucarera con Avena fatua como mala hierba y se comparó con las materias activas siguientes del estado de la técnica, provistas de grupos ciano y las más afines estructuralmente:



(DOS 2 639 796, Ej. 39)

5.



Compuesto B:

(DOS 2 628 384, Ej. 66)

10.

Las cantidades de aplicación en este ensayo fueron en cada caso de 0,125 kg por hectárea. El método de ensayo y la evaluación fueron idénticos a los de la prueba anterior.

Resultados:

15.

Compuesto:	Avena fatua	Remolacha azucarera
Ester cianometílico conforme al invento (fórmula I)	3	9
A	9	9
B	8	9

20.

25.

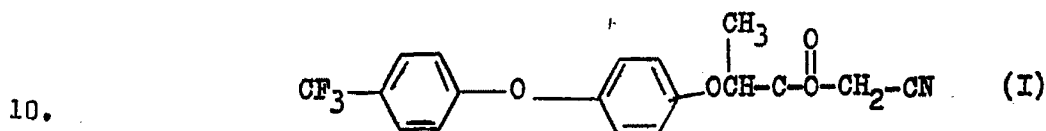
La prueba anterior demuestra claramente que los compuestos conocidos A y B, de la máxima afinidad estructural, prácticamente no dañan aún la planta adventicia monocotiledónea Avena fatua (avena loca) con la cantidad de aplicación de 0,125 kg/ha empleada, en tanto que el éster cianometílico conforme al invento produce ya daño muy intenso a la mala hierba y es pues

claramente superior en la acción selectiva a las dos
substancias de comparación.

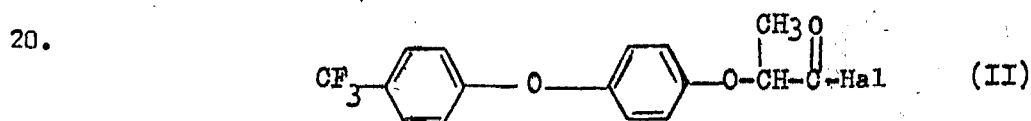
REIVINDICACIONES

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

5. 1. Procedimiento para la preparación del éster cianometílico del ácido 4-(p-trifluorometilfenoxi)- α -fenoxi-propiónico, de la fórmula I



15. que constituye la materia activa en la composición de agentes herbicidas selectivos, particularmente para combatir malas hierbas monocotiledóneas en plantaciones de cultivo dicotiledóneas, caracterizado por hacerse reaccionar un haluro de ácido 4-(p-trifluorometil-fenoxi)- α -fenoxi-propiónico, de la fórmula II



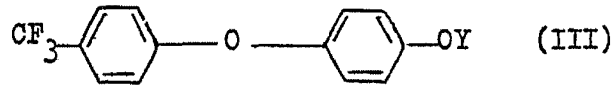
en la que

Hal representa cloro o bromo,

25. en presencia de un aceptor básico de ácido, con cianometanol (nitrilo de ácido glicólico) de la fórmula HO-CH₂-CN.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una alternativa de su realización se hace reaccionar el éter hidroxidifenílico, o una sal de

éste, de la fórmula III



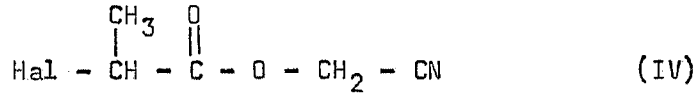
5.

en la que

Y significa halógeno o el catión de un metal alcalino,

en presencia de un aceptor de ácido, con un éster cianometílico de ácido α -halogenopropiónico de la fórmula IV

10.



en la que

Hal representa cloro o bromo.

15.

3. Procedimiento para la preparación del éster cianometílico del ácido 4-(p-trifluorometilfenoxi)- α -fenoxi-propiónico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 FEB. 1978

JAIME ISERN CUYAS

p/a.

p-p.