

(19) ES	(11) NUMERO 478.499/5	(10) A1
	(21) FECHA DE PRESENTACION 9-3-79	

AH



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la presente descripción y según  
tenido de la Memoria adjunta.  
**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 27244/78	(32) FECHA 10-3-78	(33) PAIS Japón
--	-----------------------	--------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL COTD 213/90//A01N 9/22	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TÍTULO DE LA INVENCION  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DEL ACIDO 4-(5-  
FLUORMETIL-2-PIRIDILOXI)FENOXTVALERICO.

(71) SOLICITANTE (S)  
ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Nº 3-11, Edobori, 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, OSAKA, JAPON

(72) INVENTOR (ES)  
Ryuzo Nishiyama; Takahiro Haga y Nobuyuki Sakashita.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Acidos 4-(5-flúormetil-2-piridiloxi)fenoxivalérico y sus derivados, una composición herbicida que los contiene y un método de control de las malas hierbas utilizando dichas composiciones.

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

Esta invención se refiere a un nuevo compuesto útil como herbicida en agricultura y horticultura, a una composición herbicida que lo contiene y a un método de control de las malas hierbas utilizando dicha composición.

10

2. Descripción de la técnica anterior

En los últimos años, se han puesto a punto y utilizado diversos herbicidas. Estos herbicidas han contribuido a ahorrar mano de obra y a aumentar la producción agrícola. Sin embargo, todavía hay lugar a mejoras y se necesitan nuevos productos químicos con efectos reducidos sobre las plantas cultivadas útiles pero con intensa acción herbicida sobre las plantas indeseables y que resulten seguros en lo relativo a la contaminación ambiental. Por ejemplo, los ácidos fenoxialcanocarboxílicos, de los que es representativo el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, conocidos desde hace mucho tiempo, presentan efectos superiores de control sobre la maleza de hoja ancha y todavía encuentran amplia aplicación. Sin embargo, los ácidos fenoxialcanocarboxílicos presentan solo una ligera actividad sobre la maleza gramínea que son las malas hierbas nocivas principales y son fitotóxicos para las plantas de hoja ancha entre las que se encuentran muchos cultivos y árboles cultivados y, por lo tanto, la aplicación de

15

20

25

30

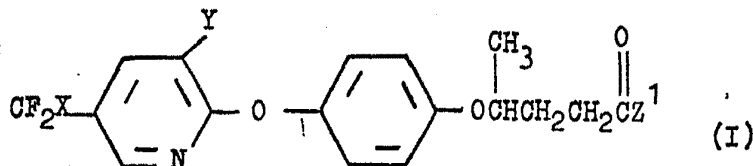
1 estos productos químicos es limitada.

Además, en los últimos años, se han propuesto como herbicidas, por ejemplo en la solicitud de patente alemana DT-OS 2.223.894 (correspondiente a la patente estadounidense 3.954.442), se han propuesto como herbicidas los ácidos 4-fenoxi-fenoxialcanocarboxílicos que presentan actividad controladora de las malas hierbas gramíneas pero no son fitotóxicos para los cultivos de hoja ancha. Otras mejoras sobre estos tipos de compuestos herbicidas han sido intentadas en las solicitudes de patentes alemanas DT-OS 2.433.067 y DT-OS 2.546.251 (correspondientes a la patente estadounidense 4.046.553) pero estas mejoras no son suficientes.

COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

15 Esta invención proporciona ácido 4-(5-fluormetil-2-piridiloxi)fenoxivalérico y sus derivados, de fórmula general

(I):



20 donde X es un átomo de fluor o cloro; Y es un átomo de hidrógeno o halógeno y  $Z^1$  es un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi  $C_1-C_6$  cuyo radical alquilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno; un grupo alcoxi( $C_1-C_4$ )alcoxi( $C_1-C_4$ ); un grupo alquenoiloxi( $C_2-C_4$ ); un grupo alquinoiloxi( $C_2-C_4$ ); un grupo cicloalcoxi( $C_3-C_6$ ) cuyo radical cicloalquilo puede estar sustituido con un grupo alquilo( $C_1-C_4$ ); un grupo alcoxi-carbonil( $C_1-C_4$ )alcoxi( $C_1-C_4$ ); un grupo fenoxi cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno

25

30

1 o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo benciloxi; un grupo gli-  
cidiloxi; un grupo alquiltio(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo alqueniltio-  
(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo feniltio cuyo radical arilo puede estar sus-  
tituido con 1 a 3 átomos de halógeno o un grupo alquilo-  
5 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo amino; un grupo alquilamino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un gru-  
po alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) carbonilmetilamino; un grupo hidroxicarbo-  
nilmetilamino; un grupo piridin-2-il-amino o un -O-cación.

La invención proporciona además una composición herbici-  
da que contiene una cantidad herbicidamente efectiva de por  
10 lo menos un compuesto de la fórmula general (I) anterior y  
coadyuvantes agrícolamente aceptables.

También la invención proporciona un método de control de  
la maleza y malas hierbas que consiste en aplicar una canti-  
dad herbicidamente efectiva de la composición herbicida an-  
15 tes descrita a dicha maleza.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El compuesto de fórmula (I) de esta invención, útil como  
herbicida, (denominado en lo que sigue "compuesto herbicida")  
es un compuesto nuevo y presenta una actividad herbicida úni-  
ca que difiere de la actividad herbicida de los tipos cono-  
cidos de compuestos herbicidas. El compuesto herbicida de es-  
ta invención presenta las tres características importantes  
siguientes:

25 (1) El compuesto de fórmula (I) ejerce una intensa ac-  
tividad herbicida selectiva contra las plantas gramíneas.  
Por otra parte, como el compuesto afecta sólo en ligero gra-  
do a las plantas de hoja ancha, especialmente las que han  
crecido hasta cierto punto, puede ser utilizado con gran se-  
guridad sobre los cultivos de hoja ancha o árboles cultiva-  
30 dos. En otras palabras, los compuestos de esta invención pre-

1       sentan más bien una selectividad invertida y mucho mayor que  
la de los ácidos fenoxialcanocarboxílicos conocidos.

5       (2) Los compuestos de fórmula (I) presentan una gran  
capacidad de traslación en la estructura de la planta. El  
compuesto es absorbido por el follaje y las raíces de la  
planta y principalmente produce una descomposición de las cé-  
lulas meristemáticas de los nudos, que conduce a marchitez,  
caída y muerte de la planta. En consecuencia, incluso cuando  
se aplican solamente a una parte muy limitada de la estruc-  
tura de la planta, el compuesto presenta una intensa activi-  
dad herbicida y las malas hierbas que han crecido considera-  
blemente se marchitan y mueren debido a la actividad de los  
compuestos de esta invención.

10       (3) Los compuestos de fórmula (I) ejercen una excelente  
actividad de control del rebrote de las malas hierbas de  
gramíneas perennes y seguridad en el algodón en comparación  
con los ácidos 4-fenoxi ó 4-(2-piridiloxi)fenoxialcanocarbo-  
xílicos conocidos. En cuanto al marchitamiento y muerte de  
las malas hierbas gramíneas perennes que son difíciles de  
controlar, los compuestos de fórmula (I) presentan una mayor  
capacidad de traslación que los ácidos 4-fenoxi ó 4-(2-pi-  
ridiloxi)fenoxialcanocarboxílicos y ejercen efectos suficien-  
tes en la porción de la planta a la cual son trasladados pa-  
ra que esta planta, incluidas sus raíces, se marchite y mue-  
ra y quede controlado el rebrote de las plantas. Por consi-  
guiente, los compuestos de fórmula (I) son bastante útiles  
para erradicar las plantas indeseables con un pequeño núme-  
ro de tratamientos.

15       (3) Los compuestos de fórmula (I) ejercen una excelente  
actividad de control del rebrote de las malas hierbas de  
gramíneas perennes y seguridad en el algodón en comparación  
con los ácidos 4-fenoxi ó 4-(2-piridiloxi)fenoxialcanocarbo-  
xílicos conocidos. En cuanto al marchitamiento y muerte de  
las malas hierbas gramíneas perennes que son difíciles de  
controlar, los compuestos de fórmula (I) presentan una mayor  
capacidad de traslación que los ácidos 4-fenoxi ó 4-(2-pi-  
ridiloxi)fenoxialcanocarboxílicos y ejercen efectos suficien-  
tes en la porción de la planta a la cual son trasladados pa-  
ra que esta planta, incluidas sus raíces, se marchite y mue-  
ra y quede controlado el rebrote de las plantas. Por consi-  
guiente, los compuestos de fórmula (I) son bastante útiles  
para erradicar las plantas indeseables con un pequeño núme-  
ro de tratamientos.

20       En la definición anterior de la fórmula (I), son ejemplos  
adecuados de átomos de halógeno que pueden emplearse como

25

30

1 sustituyente Y y como sustituyente de los grupos alcoxi-  
(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenoxi o feniltio descritos como sustituyentes de  
Z<sup>1</sup>, los átomos de fluor, cloro, bromo y yodo, siendo preferi-  
do el cloro. Son ejemplos adecuados de grupos alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)  
5 que también pueden ser empleados como sustituyentes de los  
grupos cicloalcoxi(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), fenoxi o feniltio citados como  
sustituyentes para Z<sup>1</sup>, los grupos metilo, etilo, n-propilo,  
isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y ter-butilo,  
siendo preferidos los grupos metilo y etilo. Son ejemplos  
10 adecuados de cationes para el -O-cación que puede ser utili-  
zado los iones metálicos alcalinos tales como ión sodio y  
ión potasio, los iones metálicos alcalino-térreos como ión  
calcio y ión magnesio, el ión amonio y los iones amonio orgá-  
nicos como dimetilamonio y dietanolamonio.

15 Los compuestos herbicidas de fórmula (I) pueden ser uti-  
lizados comercialmente como ingredientes activos en las com-  
posiciones herbicidas, como se observará en los Ejemplos Ex-  
perimentales dados más adelante.

20 Entre los compuestos de fórmula (I), son especialmente  
preferidos aquéllos donde X es un átomo de fluor. A continua-  
ción se describen las clases preferidas de los ácidos 4-(5-  
fluormetil-2-piridiloxi)fenoxivaléricos de esta invención de  
fórmula (I), clasificadas según los grupos sustituyentes Z<sup>1</sup>.

25 A. Acidos, sales y ésteres

Z<sup>1</sup><sub>a</sub> es un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) cuyo ra-  
dical alquilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de ha-  
lógeno; un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo alque-  
niloxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo alquinoxiloxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo ciclo-  
30 alcoxi(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) cuyo radical cicloalquilo puede estar sustitui-  
do con un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbo-

1 nil-alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo fenoxi cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo benciloxi; un grupo glicidiloxi o un -O-cación.

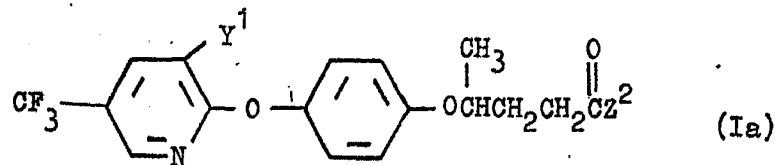
5 B. Tioésteres

Z<sup>1</sup><sub>b</sub> es un grupo alquiltio(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo alqueniltio(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>); o un grupo feniltio cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

10 C. Amidas

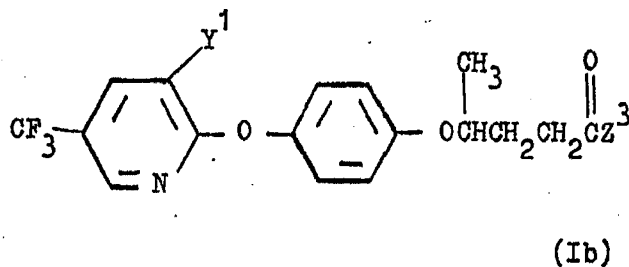
Z<sup>1</sup><sub>c</sub> es un grupo amino; un grupo alquilamino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) carbonilmetilamino; un grupo hidroxycarbonilmetilamino o un grupo piridin-2-il-amino.

15 Entre los compuestos representados por la fórmula (I), son preferidos los compuestos de fórmula general (Ia) descritos a continuación:



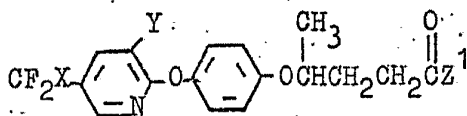
25 donde Y<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro y Z<sup>2</sup> es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alqueniloxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alquiltio(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un -O-cación.

30 Los compuestos representados por la fórmula general (Ib) son especialmente preferidos:



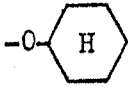
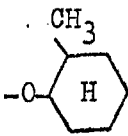
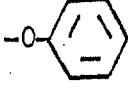
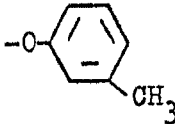
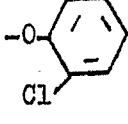
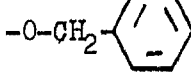
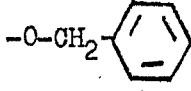
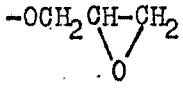

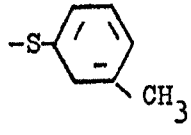
1 donde  $Y^1$  es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro y  $Z^3$  es un grupo hidroxilo, un grupo alcóxi ( $C_1-C_4$ ) o un -O-cation.

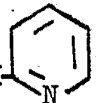
A continuación se dan algunos ejemplos típicos de los compuestos de fórmula (I) de esta invención.



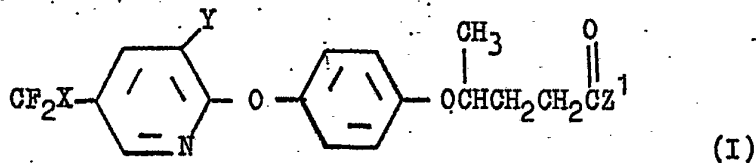
10

Compuesto nº	X	Y	$Z^1$	Constante física
1	-F	-H	-OH	p.f. 231-235°C
2	-F	-Cl	-OH	
3	-F	-Cl	-OCH <sub>3</sub>	p.e. 189-192°C/1 mm Hg
15 4	-F	-H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.e. 150-153°C/1 mm Hg
5	-F	-Cl	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.e. 161-164°C/1 mm Hg
6	-F	-F	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.e. 149-152°C/0,5 mm Hg
7	-F	-Br	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.e. 172-176°C/0,5 mm Hg
8	-Cl	-Cl	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.e. 187-191°C/1,5 mm Hg
20 9	-F	-H	-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	p.e. 180-183°C/0,5 mm Hg
10	-F	-Cl	-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	p.e. 194-197°C/1 mm Hg
11	-F	-H	-OCH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	p.e. 209-212°C/0,5 mm Hg
12	-F	-H	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.e. 196-200°C/0,5 mm Hg
13	-F	-Cl	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	p.e. 202-205°C/0,5 mm Hg
25 14	-F	-Cl	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	p.e. 169-173°C/1 mm Hg
15	-F	-H	-OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	p.e. 164-168°C/1 mm Hg
16	-F	-Cl	-OCH <sub>2</sub> C≡CH	p.e. 176-179°C/2 mm Hg
30 17	-F	-Cl	-O-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	p.e. 217-219°C/0,5 mm Hg

	Compuesto nº	X	Y	Z <sup>1</sup>	Constante física
1	18	-F	-H		p.e. 213-215°C/0,5 mm Hg
5	19	-F	-H		p.e. 215-218°C/0,5 mm Hg
	20	-F	-H		p.e. 192-195°C/1 mm Hg
10	21	-F	-H		p.e. 210-214°C/0,6 mm Hg
	22	-F	-Cl		p.e. 215-219°C/0,5 mm Hg
15	23	-F	-Cl		p.e. 212-214°C/0,5 mm Hg
	24	-F	-H		p.e. 207-211°C/1 mm Hg
20	25	-F	-H		
	26	-F	-H	-SCH <sub>3</sub>	p.e. 173-176°C/1 mm Hg
	27	-F	-Cl	-SCH <sub>3</sub>	p.e. 182-185°C/1 mm Hg
	28	-F	-H	-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.e. 179-183°C/1 mm Hg
25	29	-F	-H		p.e. 227-230°C/0,5 mm Hg
	30	-F	-Cl		p.e. 231-234°C/0,6 mm Hg
30					

1	Compuesto nº	X	Y	Z <sup>1</sup>	Constante física
	31	-F	-Cl	-SCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	p.e. 177-181°C/1,5 mm Hg
5	32	-F	-H	-NH <sub>2</sub>	
	33	-F	-H	-NH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	n <sub>D</sub> <sup>16</sup> 1,5110
	34	-F	-Cl	-NHCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	p.e. 187-190°C/0,5 mm Hg
	35	-F	-H	-NHCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.e. 183-186°C/1 mm Hg
	36	-F	-H	-NHCH <sub>2</sub> COOH	
10	37	-F	-H	-NH- 	p.e. 211-215°C/0,5 mm Hg
	38	-F	-H	-O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	p.f. 300°C ó más
	39	-F	-H	-O <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
15	40	-F	-H	-OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.e. 189-192°C/1 mm Hg

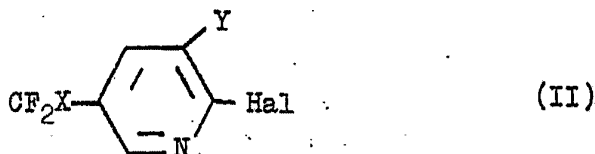
Los compuestos herbicidas de esta invención de fórmula (I):



donde X, Y y Z<sup>1</sup> son los definidos anteriormente, pueden ser producidos por el método descrito a continuación.

Método

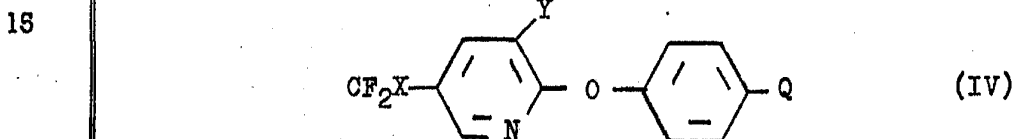
En primer lugar se condensan una 2-halo-5-fluormetilpiridina de fórmula (II):



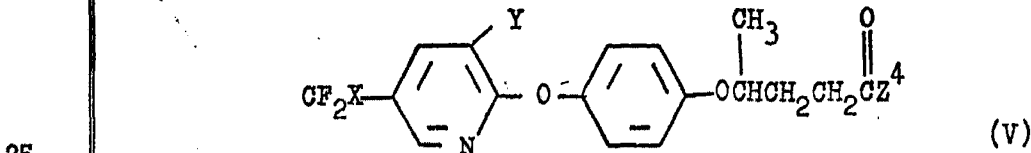
1 donde Hal es un átomo de halógeno y X e Y son los definidos anteriormente, y un feñol sustituido de fórmula (III):



donde Q es un grupo hidroxil, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o un grupo -OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(=O)Z<sup>4</sup>, donde Z<sup>4</sup> es un grupo hidroxil, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o un grupo amino; por ejemplo empleando cantidades equimoleculares del compuesto de fórmula (II) y el compuesto de fórmula (III), en presencia de un material alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol de compuesto de fórmula (III), para formar un piridil-fenil-éter sustituido de fórmula (IV):

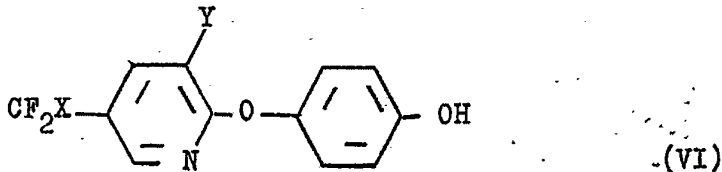


20 donde X, Y y Q son los definidos anteriormente. Cuando Q es un grupo -OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(=O)Z<sup>4</sup>, se obtiene un compuesto de fórmula (V):

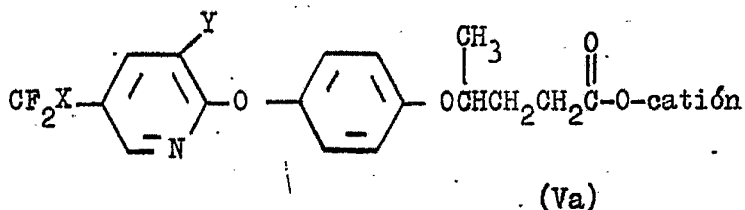


30 donde X, Y y Z<sup>4</sup> son los definidos anteriormente. Si se desea, el producto resultante de fórmula (V) puede ser tratado por el método convencional para convertir Z<sup>4</sup> en Z<sup>1</sup> y formar así el compuesto herbicida de fórmula (I).

1 Cuando Q es un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o un grupo hidroxilo,  
el piridil-p-hidroxifenil-éter sustituido resultante de fórmula (VI):



10 donde X e Y son los definidos anteriormente, se condensa con Y-valerolactona, por ejemplo empleando cantidades equimoleculares del compuesto de fórmula (VI) y de la Y-valerolactona, en presencia de un material alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol de compuesto de fórmula (VI), con o sin desalquilación previa (para separar el radical alquilo del grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)) para formar un compuesto de fórmula (Va)

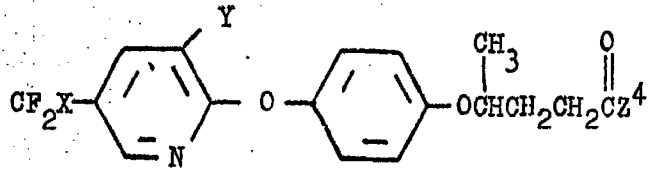


20 donde X, Y y "cación" son los definidos anteriormente. Si se desea, el producto resultante de fórmula (Va) puede ser tratado por un método convencional para convertir el "-O-cación" del compuesto (Va) en Z<sup>1</sup> y formar así el compuesto herbicida de fórmula (I).

25 El método anterior para la producción de los compuestos de fórmula (I) o de los intermediarios allí utilizados está descrito con más detalle a continuación.

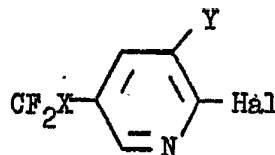
(A-1)

30 El compuesto de fórmula (V):



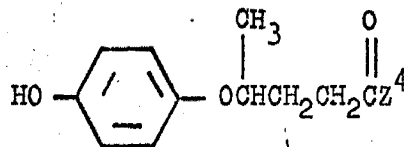
(V)

donde X, Y y  $\text{Z}^4$  son los definidos anteriormente, puede ser preparado por condensación de una piridina sustituida de fórmula (II):



(II)

donde Hal, X e Y son los definidos anteriormente, con un ácido p-hidroxifenoxialcanocarboxílico o un derivado del mismo de fórmula (VII):

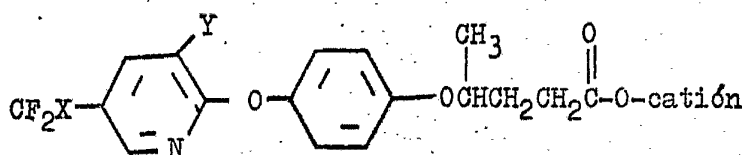


(VII)

donde  $\text{Z}^4$  es el definido anteriormente, utilizándose el compuesto de fórmula (II) en cantidades equimoleculares con las del compuesto de fórmula (VII), en presencia de un material alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol de compuesto de fórmula (VII), a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  como mínimo, preferiblemente  $70$  a  $180^\circ\text{C}$ , preferiblemente a la presión atmosférica, durante 1 a 20 horas y preferiblemente 1 a 10 horas.

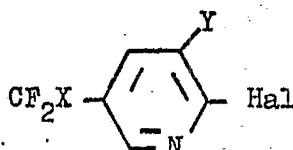
(A-2)

El compuesto de fórmula (Va):



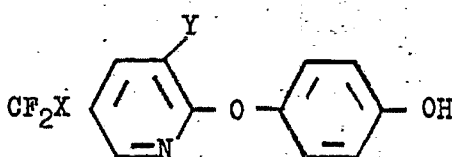
(Va)

5 donde X, Y y "cación" son los definidos anteriormente, puede ser preparado por condensación de una piridina sustituida de fórmula (II):



(II)

15 donde Hal, X e Y son los definidos anteriormente, con hidroquinona, empleándose cantidades equimoleculares de compuesto de fórmula (II) e hidroquinona, en presencia de un material alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol de la hidroquinona, a una temperatura de 50°C como mínimo y preferiblemente de 70 a 180°C, en atmósfera inerte, por ejemplo en atmósfera de nitrógeno, durante 1 a 20 horas, para formar un piridil-p-hidroxifenil-éter sustituido de fórmula (VI):



(VI)

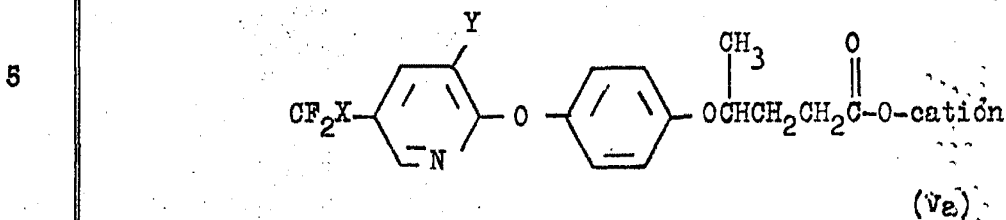
25 donde X e Y son los definidos anteriormente y después condensación del compuesto de fórmula (VI) con  $\gamma$ -valerolactona, utilizándose cantidades equimoleculares de compuesto de fórmula (VI) y  $\gamma$ -valerolactona, en presencia de un material alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol de compuesto de fórmula (VI), a una temperatura de 40 a 200°C y a una presión preferiblemente igual a la atmosférica, durante

30

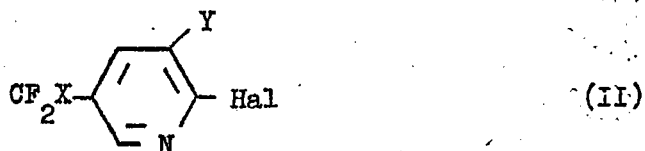
1 0,5 a 10 horas.

(A-3)

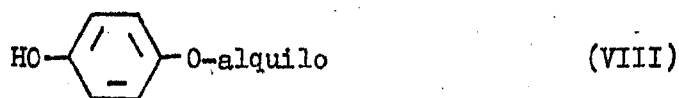
El compuesto de fórmula (Va):



10 donde X, Y y "catión" son los definidos anteriormente, puede ser preparado por condensación de una piridina sustituida de fórmula (II):

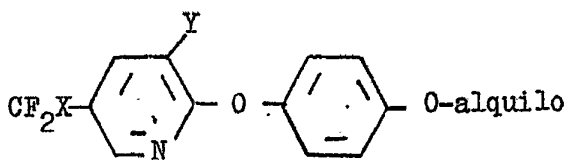


15 donde Hal, X e Y son los definidos anteriormente, con un éter monoalquílico de hidroquinona de fórmula (VIII):



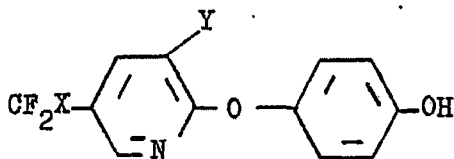
20 donde "alquilo" representa un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), empleándose  
dosis equimoleculares de compuesto de fórmula (II)  
y compuesto de fórmula (VIII), en presencia de un material  
alcalino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol de com-  
puesto de fórmula (VIII), a una temperatura de 50°C como mí-  
25 nimo, preferiblemente 70 a 180°C, a una presión preferible-  
mente igual a la atmosférica, durante 1 a 20 horas, preferi-  
blemente 1 a 10 horas, para formar un piridil-p-alcóxifenil-  
éter sustituido de fórmula (IX):

30



(IX)

5 donde X, Y y "alquilo" son los definidos anteriormente, de-  
salquilación del compuesto de fórmula (IX) para formar un  
piridil-p-hidroxifenil-éter sustituido de fórmula (VI):



(VI)

15 donde X e Y son los definidos anteriormente y después con-  
densación del compuesto de fórmula (VI) con  $\gamma$ -valerolactona,  
empleándose cantidades equimoleculares de compuesto de fór-  
mula (VI) y  $\gamma$ -valerolactona, en presencia de un material al-  
calino en una proporción de 1 a 1,2 moles por mol del com-  
puesto de fórmula (VI), a una temperatura de 40 a 200°C y a  
una presión preferiblemente igual a la atmosférica, durante  
0,5 a 10 horas.

20 Como ejemplos de materiales alcalinos adecuados que  
pueden utilizarse en todas las reacciones de condensación an-  
tes descritas podemos citar los hidróxidos de metales alcal-  
linos como hidróxido sódico o hidróxido potásico y los carbo-  
natos de metales alcalinos como carbonato sódico o carbonato  
25 potásico. En la primera condensación, una temperatura de  
reacción adecuada es 50°C como mínimo, preferiblemente de  
70 a 180°C y el tiempo de reacción es generalmente de 1 a  
20 horas, preferiblemente 1 a 10 horas. En esta reacción pue-  
30 de utilizarse como disolvente una cetona como metiletilceto-  
na o metilisobutilcetona o un disolvente aprótico polar como

1 dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, N-me-  
tilpirrolidona, hexametilfosforamida o sulfolano. En la se-  
gunda condensación, una temperatura de reacción adecuada es  
5 de 40 a 200°C y el tiempo de reacción es generalmente de 0,5  
a 10 horas. En esta segunda condensación, puede utilizarse  
como disolvente una cetona como metiletilcetona o metiliso-  
butilcetona o tolueno.

En la desalquilación, el agente desalquilante se em-  
plea en una proporción de 1,5 a 2,0 moles por mol de compues-  
to de fórmula (IX).  
10

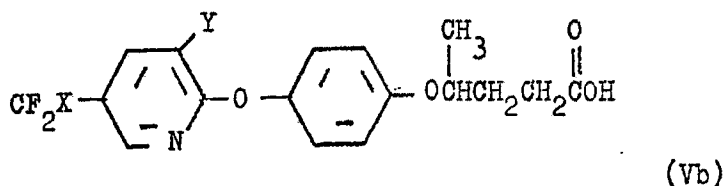
Quando se emplea hidrocloruro de piridina como agente  
desalquilante en la desalquilación, la temperatura de reac-  
ción es convenientemente de 50 a 250°C y preferiblemente de  
130 a 200°C; la presión es preferiblemente la atmosférica  
15 y el tiempo de reacción es generalmente de 1 a 10 horas.  
Quando se emplea como agente desalquilante un ácido halohí-  
drico a una concentración del 40 al 60 % en peso, como ácido  
bromhídrico o ácido yodhídrico, la reacción de desalquila-  
ción se lleva a cabo convenientemente en presencia de un áci-  
do graso (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) como disolvente, como ácido o anhídrido acé-  
20 tico, en una proporción de 1 a 50 veces el volumen del com-  
puesto de fórmula (IX), durante 1 a 10 horas, a una presión  
preferiblemente igual a la atmosférica y a una temperatura  
de 90 a 150°C.

25 A continuación se describen los métodos para convertir  
Z<sup>4</sup> en la fórmula (V) en Z<sup>1</sup> de la fórmula (I):

(1) Formación de sales

Un compuesto de fórmula (Vb):

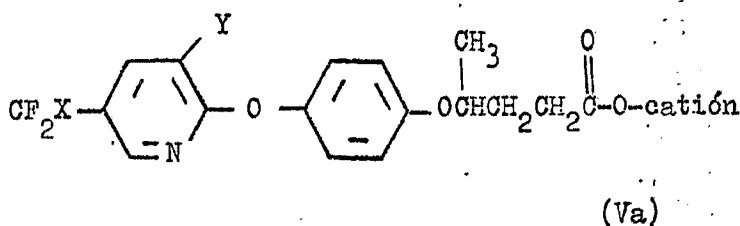
1



5

donde X e Y son los definidos anteriormente, se neutraliza con un producto alcalino (v.g. hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoniaco, etc.) para formar un compuesto de fórmula (Va):

10

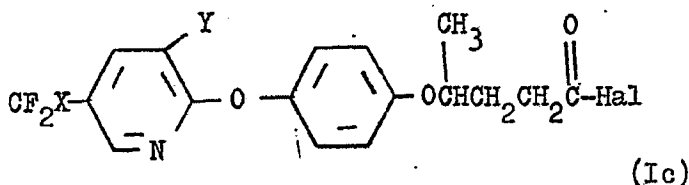


donde X, Y y "cación" son los definidos anteriormente.

(2) Formación de tioésteres

15

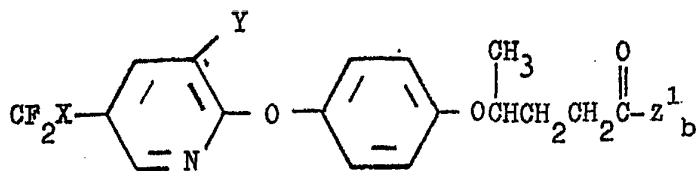
Un compuesto de fórmula (Ic):



20

donde X, Y y Hal son los definidos anteriormente, que se obtiene a partir del compuesto de fórmula (Vb) y un agente halogenante (v.g. SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub>, etc.), se hace reaccionar con un mercaptano de fórmula Z<sup>1</sup><sub>b</sub>-H (donde Z<sup>1</sup><sub>b</sub> es un grupo alquiltio(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un grupo alqueniltio(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) o un grupo feniltio cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)), para formar un compuesto de fórmula general (Id):

30



(Id)

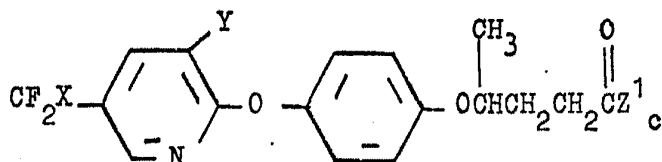
5 donde X, Y y  $Z^1_b$  son los definidos anteriormente.

(3) Formación de amidas

Un compuesto de fórmula (Vb) o (Ic) es aminado con una amina de fórmula  $Z^1_c\text{-H}$  (donde  $Z^1_c$  es un grupo amino; un grupo alquilamino ( $C_1\text{-}C_4$ ); un grupo alcoxi ( $C_1\text{-}C_4$ ) carbonil-

10 metilamino; un grupo hidroxicarbonilmetilamino; o un grupo piridin-2-il-amino) para formar un compuesto de fórmula

(Ie):



(Ie)

20 donde X, Y y  $Z^1_c$  son los definidos anteriormente.

(4) Formación de ésteres

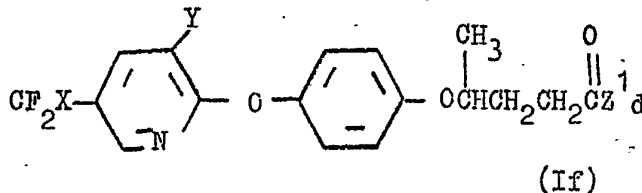
(4-1)

Un compuesto de fórmula (Vb) o (Ic) se esterifica con un alcohol de fórmula  $Z^1_d\text{-H}$  (donde  $Z^1_d$  es un grupo alcoxi- ( $C_1\text{-}C_6$ ) cuyo radical alquilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno; un grupo alcoxi ( $C_1\text{-}C_4$ ) alcoxi ( $C_1\text{-}C_4$ ); un grupo alqueniloxi ( $C_2\text{-}C_4$ ); un grupo alquiniloxi ( $C_2\text{-}C_4$ ); un grupo cicloalcoxi ( $C_3\text{-}C_6$ ) cuyo radical cicloalquilo puede estar sustituido con un grupo alquilo ( $C_1\text{-}C_4$ ); un grupo alcoxi- ( $C_1\text{-}C_4$ ) carbonil-alcoxi ( $C_1\text{-}C_4$ ); un grupo fenoxi cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno o

25

30

1 un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo benciloxi; o un grupo gli-  
cidiloxi) para formar un compuesto de fórmula (If):

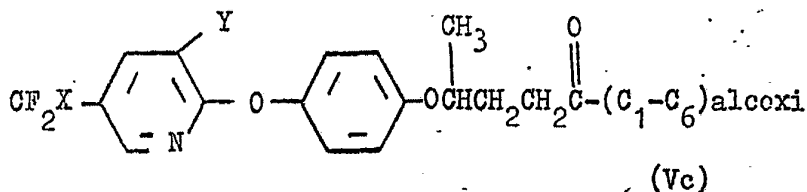


donde X, Y y Z<sup>1</sup><sub>d</sub> son los definidos anteriormente.

(4-2)

Un compuesto de fórmula (Vc):

10



15

donde X e Y son los definidos anteriormente, se someten a intercambio de éster con un alcohol de fórmula Z<sup>1</sup><sub>d</sub>-H como se ha descrito anteriormente, en presencia de un ácido de Lewis como catalizador (v.g. BF<sub>3</sub>, etc.) para formar un compuesto de fórmula (If).

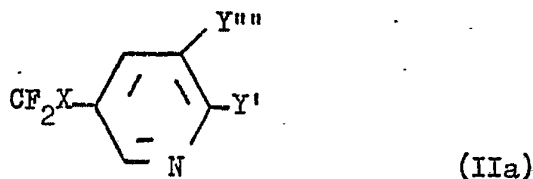
(5) Formación de ácidos

20

Un compuesto de fórmula (Vc) se hidroliza, por ejemplo con un ácido o un álcali apropiado, para formar un compuesto de fórmula (Vb).

Con materiales de partida representados por la fórmula (II), se obtiene un compuesto de fórmula (IIa):

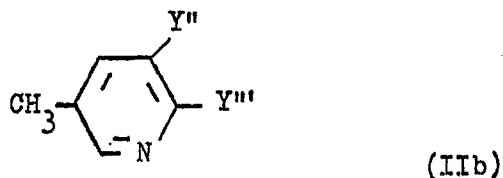
25



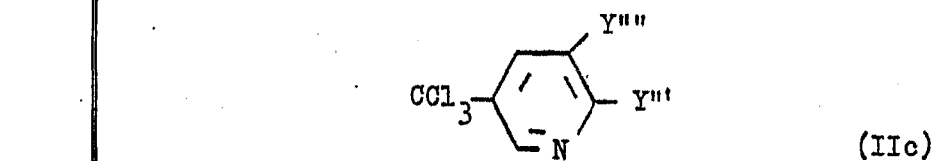
30

1 donde Y''' es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro e Y'  
es un átomo de fluor o un átomo de cloro, por ejemplo de la  
siguiente manera:

5 La 2-amino-5-metilpiridina (descrita, por ejemplo, en  
Chemical Abstracts, Vol. 43, 7050i (1949)) se diazota, con  
o sin halogenación previa, para formar un compuesto de fór-  
mula (IIb):



15 donde Y'' es un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un  
átomo de bromo e Y''' es un átomo de halógeno, preferiblemente  
fluor, cloro o bromo. El compuesto de fórmula (IIb) se some-  
te después a cloración bajo irradiación ultravioleta para  
formar un compuesto de fórmula (IIc):



25 donde Y''' e Y'' son los definidos anteriormente, que después  
se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno a una temperatu-  
ra de 0 a 50°C, o con un fluoruro metálico como trifluoruro  
de antimonio a una temperatura de 100 a 250°C, para formar  
el compuesto de fórmula (IIa).

30 Los otros materiales de partida, es decir, la hidroqui-  
nona, un éter monoalquílico de hidroquinona de fórmula (VIII),  
un ácido p-hidroxifenoxivalérico de fórmula (VII) o un deri-  
vado del mismo, están descritos, por ejemplo, en las paten-  
tes estadounidenses 4.046.553 y 4.134.751.

1 A continuación se incluyen algunos ejemplos específicos de preparación de los compuestos herbicidas de esta invención. Salvo indicación en contrario, todas las partes, porcentajes, relaciones y similares, se dan en peso.

5 EJEMPLO DE PREPARACION 1

Preparación de ácido  $\gamma$ -4[(5-trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]va-

lérico

10 (a) Se hacen reaccionar a 150°C durante 2 horas, en atmósfera de nitrógeno y agitando, 40 ml de dimetilsulfóxido, 4,2 g de hidroquinona, 5,0 g de 2-cloro-5-trifluormetilpiridina y 2,3 g de hidróxido potásico. La mezcla de reacción se deja enfriar y se vierte en una cantidad apropiada de agua de hielo. Después la mezcla se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado al 30 % y se extrae con cloruro de metileno. El extracto se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro y el cloruro de metileno se separa por destilación para obtener 2,5 g de 2-(4-hidroxifenoxi)-5-trifluormetilpiridina con un punto de fusión de 82-84°C.

20 (b) Se hacen reaccionar a 150°C durante 3 horas, con agitación, 40 ml de dimetilsulfóxido, 5,0 g de éter monometílico de hidroquinona, 5,0 g de 2-cloro-5-trifluormetilpiridina y 2,3 g de hidróxido potásico. El producto de reacción se deja enfriar y se vierte en una cantidad apropiada de agua de hielo. Después la mezcla se extrae con cloruro de metileno y el extracto se lava con agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. Después el cloruro de metileno se separa por destilación y el residuo resultante, que contiene la 2-(4-metoxifenoxi)-5-trifluormetilpiridina, se mezcla con 5,0 g de hidrocloreuro de piridina. La mezcla se deja reaccionar a 140-160°C durante 2 horas, con agitación. Después

30

1 de enfriar la mezcla de reacción, se vierte en una cantidad  
apropiada de agua de hielo y a continuación se extrae con  
cloruro de metileno. La capa de cloruro de metileno se ex-  
trae a su vez con una solución acuosa al 5 % de hidróxido  
5 sódico y el extracto acuoso resultante se acidula con ácido  
clorhídrico concentrado al 30 % para obtener un producto só-  
lido. El producto resultante se recupera por filtración y  
se seca para obtener 2,1 g de 2-(4-hidroxifenoxi)-5-trifluor-  
metilpiridina.

10 Se agrega una solución acuosa al 50 % de hidróxido só-  
dico (1,8 g) y 20 ml de tolueno a 10 g de la 2-(4-hidroxife-  
noxi)-5-trifluormetilpiridina obtenida como se ha descrito  
en los epígrafes (a) o (b) anteriores, seguido de agitación  
durante 10 minutos. Después se separa el tolueno como mezcla  
15 azeotrópica con agua. A continuación se agregan 20 g de  
γ-valerolactona a la mezcla que después se deja reaccionar  
a 170-180°C durante 5 horas, con agitación. Una vez completa-  
da la reacción, se agrega sobre agua y después se acidula  
con ácido clorhídrico concentrado al 30 % para precipitar  
20 una sustancia sólida. La sustancia sólida resultante se ex-  
trae con 20 ml de cloruro de metileno y el extracto se lava  
con agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro, se filtra y  
se separa el disolvente por destilación para obtener 4 g del  
producto deseado con un punto de fusión de 231-235°C.

25 EJEMPLO DE PREPARACION 2

Preparación de γ-[4-(5-trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]va-  
lerato de etilo

30 Se disuelven 40 g de ácido γ-[4-(5-trifluormetil-2-pi-  
ridiloxi)fenoxi]valérico en 10 ml de etanol y se agregan a  
la solución 0,5 ml de una solución de trifluoruro de boro

1 en éter dietílico. Después la mezcla se deja reaccionar du-  
rante 3 horas a una temperatura de reflujo de 78°C y a con-  
tinuación se deja enfriar. Se agregan 10 ml de cloruro de me-  
5 tileno a la mezcla de reacción y se lava varias veces con  
agua. La capa de cloruro de metileno se seca sobre sulfato  
sódico anhidro, se filtra y el cloruro de metileno se separa  
del filtrado por destilación para obtener 4,1 g del producto  
deseado con un punto de ebullición de 150-153°C/1 mm Hg.

10 El compuesto herbicida de esta invención puede disper-  
sarse en agua para producir una dispersión acuosa. También  
puede formularse en diversas formas tales como concentrado  
emulsionable, polvo mojable, solución miscible con agua, pol-  
vos finos o gránulos, incorporándole opcionalmente coadyu-  
vantes convencionales agrícolamente aceptables, por ejemplo  
15 un vehículo como tierra de diatomeas, hidróxido cálcico, car-  
bonato cálcico, talco, carbono blanco, caolín, bentonita o  
Jeeklite (nombre comercial de una caolinita producida por  
Jeeklite Co.), disolventes como n-hexano, tolueno, xileno,  
nafta disolvente, etanol, dioxano, acetona, isoforona, me-  
20 tilisobutilcetona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o agua  
o un agente tensoactivo aniónico o no iónico, como un alquil-  
sulfato sódico, un alquilbencenosulfonato sódico, ligninsul-  
fonato sódico, un polioxietilen-lauril-éter, un polioxieti-  
len-alquilaril-éter, un éster polioxietilénico de un ácido  
25 graso o un éster de polioxietilensorbitano y un ácido graso.  
La relación adecuada de compuesto de esta invención a coadyu-  
vante oscila aproximadamente entre 1:99 y 90:10 en peso, pre-  
feriblemente entre 1:99 y 70:30 en peso.

30 La composición herbicida de esta invención también pue-  
de mezclarse y utilizarse junto con productos químicos agrí-

1 colas adecuados, tales como otros herbicidas, insecticidas  
o fungicidas o mezclarse con un agente agrícola tal como un  
fertilizante, un acondicionador del terreno, tierra o arena,  
5 en el momento de la formulación o de la aplicación. Algunas  
veces, el uso conjunto produce un efecto mejor.

A continuación se incluyen algunos ejemplos típicos de  
formulaciones herbicidas que contienen el compuesto de esta  
invención.

EJEMPLO DE FORMULACION 1

10 Se mezclan uniformemente para formar un concentrado  
emulsionable 20 partes en peso de  $\gamma$ -[4-(5-trifluorometil-2-piri-  
diloxi)fenoxi]valerato de n-butilo, 60 partes en peso de xi-  
leno y 20 partes en peso de Sorpol 2806B (nombre comercial  
15 de una mezcla de un derivado de polioxietilfenilfenol, un  
polioxietilen-alquilaril-éter, un alquilato de polioxietilen-  
sorbitano y un alquilarilsulfonato, producido por Toho Che-  
mical Co., Ltd.), como agente tensoactivo.

EJEMPLO DE FORMULACION 2

20 Se mezclan uniformemente para formar un concentrado  
emulsionable 15 partes en peso de  $\gamma$ -[4-(5-trifluorometil-2-  
piridiloxi)fenoxi]valerato de etilo, 65 partes en peso de  
xileno y 20 partes en peso de estearato de polioxietileno.

EJEMPLO DE FORMULACION 3

25 Se mezclan 78 partes en peso de Jeeklite, 15 partes en  
peso de carbón blanco, 2 partes en peso de Lavelin S (nombre  
comercial de un condensado de naftalensulfonato sódico y for-  
maldehído, producido por Daiicho Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) y  
30 5 partes en peso de Sorpol 5039 (nombre comercial de un sul-  
fato de un polioxietilen-alquilaril-éter, producido por  
Toho Chemical Co., Ltd.) y la mezcla obtenida se combina des

1 pués con  $\gamma$ -[4-(3-cloro-5-trifluormetil-2-piridiloxi)fenoxi]-  
valerato de metilo en una relación de 4:1 en peso, para for-  
mar un polvo mojable.

EJEMPLO DE FORMULACION 4

5 Se mezclan uniformemente para formar una solución mis-  
cible con agua 20 partes en peso de  $\gamma$ -[4-(5-trifluormetilpi-  
ridiloxi)fenoxi]valerato sódico, 5 partes en peso de poli-  
etilenglicol-octilfenil-éter, 2 partes en peso de dodecilben-  
cenosulfonato sódico y 73 partes en peso de agua.

10 La actividad herbicida única de los compuestos herbici-  
das de esta invención ha sido ya descrita anteriormente pero  
será descrita con mayor detalle a continuación.

15 (1) El compuesto de esta invención puede utilizarse pa-  
ra destruir las malas hierbas gramíneas mediante un trata-  
miento de pre-emergencia del terreno o un tratamiento foliar  
durante el desarrollo de las malas hierbas. En especial, el  
compuesto de esta invención puede utilizarse para destruir  
20 las malas hierbas gramíneas que han crecido hasta una altu-  
ra de 1 metro aproximadamente, mediante un tratamiento fo-  
liar. Como el compuesto de esta invención es extraordinaria-  
mente seguro para los cultivos agrícolas de hoja ancha, como  
soja, cacahuet y algodón, el compuesto es adecuado para el  
control selectivo de las malas hierbas en las explotaciones  
agrícolas de secano.

25 (2) Si el método de aplicación, la dosis y el tiempo  
de aplicación se seleccionan adecuadamente, por ejemplo, si  
las malas hierbas que están creciendo junto con plantas como  
maíz, etc., se someten a un tratamiento foliar con una peque-  
ña cantidad (5-20 g/100 m<sup>2</sup>) del compuesto de esta invención,  
30 como ingrediente activo, después de que la planta ha crecido

1 en cierto grado, el compuesto de esta invención puede ser  
aplicado a campos donde se cultivan cosechas gramíneas. Ade-  
más, cuando la dosis de compuesto de esta invención es exce-  
sivamente aumentada o el compuesto de esta invención se uti-  
5 liza junto con otros herbicidas, pueden destruirse otras ma-  
las hierbas además de las gramíneas.

(3) El compuesto de esta invención es poco tóxico para  
los peces y no afecta a las piscifactorías.

10 La aplicación más adecuada de los compuestos herbicidas  
de esta invención se encuentran en las tierras de secano, es  
pecialmente donde se cultivan cosechas de hoja ancha y tam-  
bién pueden ser aplicados a huertos, bosques y diversos te-  
rrenos no agrícolas. Los compuestos de esta invención pueden  
15 aplicarse como tratamiento del terreno o como tratamiento  
foliar en las condiciones habituales de secano o en condi-  
ciones inundadas. La proporción adecuada de aplicación va-  
ría con diversos factores tales como las condiciones clima-  
tológicas, el estado del terreno, la forma del producto quí-  
mico, el tiempo de aplicación, el método de aplicación o los  
20 tipos de cultivos a los que se aplica y de malas hierbas  
principales a controlar. Cuando los compuestos de esta inven-  
ción se utilizan en forma de preparados sólidos (v.g. polvos  
finos o gránulos), la cantidad de ingrediente activo es de  
0,1 a 1000 g por área (100 m<sup>2</sup>), preferiblemente de 0,5 a  
25 500 g y todavía mejor de 1 a 250 g por área.

Los ensayos de actividad herbicida de los compuestos de  
esta invención y los resultados obtenidos se encuentran a  
continuación.

1

EJEMPLO EXPERIMENTAL 1

5

Unas bandejas de 1/3000 áreas (1/30 m<sup>2</sup>) se cargan de tierra para establecer las condiciones de secano. Se siembran cantidades predeterminadas de semillas de cerreig comestible, rábano y soja y se cubren con tierra que contiene semillas de malas hierbas gramíneas como pata de gallina gigante (Digitaria adscendens HENR), cerreig (Echinochloa crus-galli BEAUV.), almorejo verde (Setaria viridis BEAUV.), etc., de un grosor de 1 cm aproximadamente. Dos días después de la siembra, se pulveriza sobre las bandejas una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos herbicidas indicados en la Tabla I y se evalúa visualmente el crecimiento de las malas hierbas 30 días después de la pulverización. Los resultados obtenidos también se encuentran en la Tabla I. El grado de inhibición del crecimiento indicado en la Tabla I fue evaluado sobre una escala de 10 grados, donde 10 indica que el crecimiento ha sido completamente inhibido y 1 indica que no se ha producido ninguna inhibición.

10

15

TABLA I

20

Compuesto nº	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento			
		Cerreig comestible	Rábano	Soja	Malas hierbas gramíneas
1	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
2	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
3	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10
4	50	10	1	1	10
	25	10	1	1	10

25

30

TABLA I (continuación)

1	Compues to nº	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento			
			Cerreig comesti ble	Rábano	Soja	Malas hier- bas gra mineas
5	5	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
6		50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
7		50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
10'	8	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
9		50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
15	10	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
11		50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
12		50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
20	13	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
14		50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
25	15	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
16		50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
30	17	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10

1

TABLA I (continuación)

Compuesto nº	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento				
		Cereig comestible	Rábano	Soja	Malas hierbas gramíneas	
5	18	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	19	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	10	20	50	10	1	1
		25	10	1	1	10
21		50	10	1	1	10
15		25	10	1	1	10
	22	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	23	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
20	24	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	25	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	25	26	50	10	1	1
25			10	1	1	10
27		50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
30		28	50	10	1	1
	25		10	1	1	10
	29	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	30	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10

1

TABLA I (continuación)

Compues- to n°	Cantidad de ingrediente activo (g/área)	Grado de inhibición del crecimiento				
		Cerreig comesti- ble	Rábano	Soja	Malas hier- bas gra- míneas	
5	31	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	32	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	33	50	10	1	1	10
		25	9	1	1	9
10	34	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	35	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
15	36	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	37	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	38	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
20	39	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10
	40	50	10	1	1	10
		25	10	1	1	10

25

EJEMPLO EXPERIMENTAL 2

Unas macetas de 1/3000 áreas (1/30 m<sup>2</sup>) se cargan de tierra para establecer las condiciones de secano y se siembran cantidades predeterminadas de semillas de cerreig comestible y soja, cubriendo con tierra hasta un espesor de 1 cm aproximadamente. Cuando el cerreig comestible alcanza la fase de

30

1 2,5 hojas, se aplica al follaje en cantidades predeterminadas una dispersión acuosa de cada uno de los compuestos herbicidas indicados en la Tabla II. Veinte días después del tratamiento con el compuesto, se evalúa visualmente el crecimiento del cereig y de la soja y se calcula el grado de inhibición del crecimiento con la misma escala que en el Ejemplo Experimental 1. Los resultados obtenidos se encuentran en la siguiente Tabla II.

Compuesto nº	Concentración de ingrediente activo, (ppm)	Grado de inhibición del crecimiento	
		Cerreig comestible	Soja
4	400	10	1
	200	10	1
5	400	10	1
	200	10	1
6	400	10	1
	200	10	1
9	400	10	1
	200	10	1
14	400	10	1
	200	10	1
27	400	10	1
	200	10	1
38	400	10	1
	200	10	1

EJEMPLO EXPERIMENTAL 3

Unas macetas de 1/3000 áreas (1/30 m<sup>2</sup>) se cargan de tierra para establecer unas condiciones de secano y se siembran cantidades predeterminadas de semillas de cereig, pata de gallina gigante, ballico italiano y avena loca y se cubre

1 con tierra hasta un espesor de 1 cm aproximadamente. Cuando  
 las hierbas alcanzan la fase de 3-4,5 hojas, se aplica a las  
 respectivas hierbas una cantidad predeterminada de una dis-  
 5 persión acuosa del compuesto herbicida indicado en la Ta-  
 bla III, sobre el follaje. Treinta días después del trata-  
 miento con el compuesto, se evalúa visualmente el grado de  
 inhibición del crecimiento con la misma escala que en el  
 Ejemplo Experimental 1. Los resultados obtenidos se encuen-  
 tran en la siguiente Tabla III.

10 TABLA III

<u>Compues- to n°</u>	<u>Cantidad de ingrediente activo (g/área)</u>	<u>Grado de inhibición del crecimiento</u>			
		<u>Cerreig</u>	<u>Pata de gallina gigante</u>	<u>Ballico italia no</u>	<u>Avena loca</u>
4	2,5	10	10	10	10
	1,25	10	8	7	10

15 EJEMPLO EXPERIMENTAL 4

20 Dos tallos subterráneos (de 10-20 cm de longitud cada  
 uno) de cañota (Sorghum halepense (L.) Pers.), que contie-  
 nen 4-5 nudos, se transplantan a macetas de 1/5000 áreas  
 (1/50 m<sup>2</sup>). Cuando la cañota alcanza la fase de 4-5 hojas,  
 se pulveriza sobre ella una cantidad predeterminada de una  
 dispersión acuosa de cada uno de los compuestos indicados en  
 la Tabla IV. Treinta días después del tratamiento con el com-  
 25 puesto, se evalúa visualmente el grado de inhibición del cre-  
 cimiento de sus partes aéreas, con la misma escala que en el  
 Ejemplo Experimental 1, y 50 días después se evalúa el núme-  
 ro de plantas que han rebrotado. Los resultados obtenidos se  
 encuentran en la Tabla IV.

1

TABLA IV

<u>Compuesto</u> <u>nº</u>	<u>Cantidad de</u> <u>ingredientes</u> <u>activo</u> <u>(g/área)</u>	<u>Grado de in-</u> <u>hibición del</u> <u>crecimiento</u>	<u>Número de</u> <u>plantas</u> <u>rebrotadas</u>
	10	10	0
5 4	5	10	0
	2,5	10	0-1

Aunque la invención ha sido descrita con detalle y haciendo referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente al experto en este campo que pueden introducirse en la misma diversos cambios y modificaciones sin apartarse de su espíritu y alcance.

10

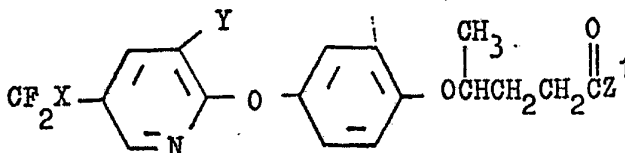
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de derivados del ácido 4-(5-flúometil-2-piridiloxi)fenoxivalerico de fórmula general (I):

20



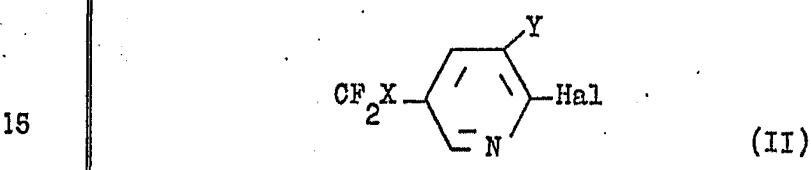
(I)

25

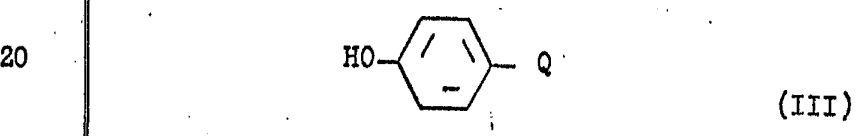
donde X es un átomo de fluor o un átomo de cloro; Y en un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno y  $\text{Z}^1$  es un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi ( $\text{C}_1-\text{C}_6$ ) cuyo radical alquilo puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno; un grupo alcoxi ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ )alcoxi( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ); un grupo alqueniloxi( $\text{C}_2-\text{C}_4$ ); un grupo alquinoxilo( $\text{C}_2-\text{C}_4$ ); un grupo cicloalcoxi( $\text{C}_3-\text{C}_6$ ) cuyo radical cicloalquilo puede estar sustituido con un grupo

30

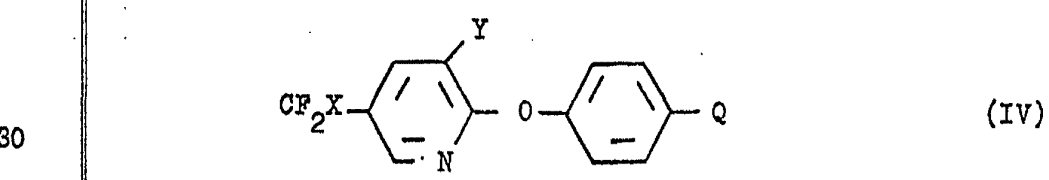
1 alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) carbonil-alcoxi(C<sub>1</sub>-  
C<sub>4</sub>); un grupo fenoxi cuyo radical arilo puede estar susti-  
tuido con 1 a 3 átomos de halógeno o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-  
C<sub>4</sub>); un grupo benciloxi; un grupo glicidiloxi; un grupo al-  
5 quiltilio(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo alqueniltio(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo fe-  
niltio cuyo radical arilo puede estar sustituido con 1 a  
3 átomos de halógeno o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo  
amino; un grupo alquilamino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)  
carbonilmetilamino; un grupo hidroxicarbonilmetilamino; un  
10 grupo piridin-2-il-amino; o un -O-cati6n; cuyo procedimien-  
to consiste en hacer reaccionar una 2-halo-5-fluormetilpiri-  
dina de fórmula (II):



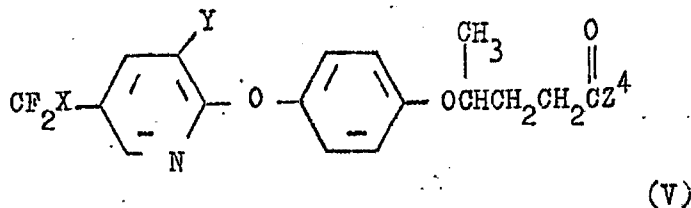
donde Hal es un átomo de hal6geno y X e Y son los definidos  
anteriormente, con un fenol sustituido de fórmula (III):



25 donde Q es un grupo hidroxil, un grupo alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o un  
grupo  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{-OCHCH}_2\text{CH}_2\text{CZ}^4 \end{matrix}$ , donde Z<sup>4</sup> es un grupo hidroxil, un grupo  
alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o un grupo amino, en presencia de una base  
para formar un piridil-fenil-6ter sustituido de fórmula (IV)

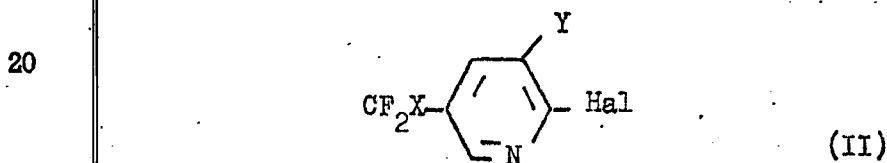


1 donde X, Y y Q son los definidos anteriormente y, cuando Q  
es distinto de un grupo  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OCHCH}_2\text{CH}_2\text{CZ}^4 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ , hacer reaccionar el  
piridil-fenil-éter sustituido de fórmula (IV) y  $\gamma$ -valero-  
5 lactona en presencia de una base, para formar así un com-  
puesto de fórmula (V):

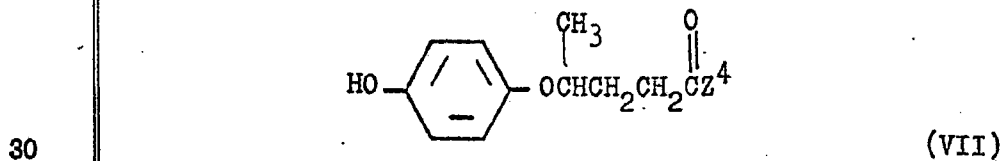


15 donde X, Y y  $Z^4$  son los definidos anteriormente, o una sal  
del mismo, y si es necesario, convertir el radical  $Z^4$  del  
compuesto de fórmula (V) en un radical  $Z^1$ , donde  $Z^1$  es el  
definido anteriormente, por neutralización, halogenación,  
aminación, tioesterificación, esterificación o reacción de  
intercambio de éster.

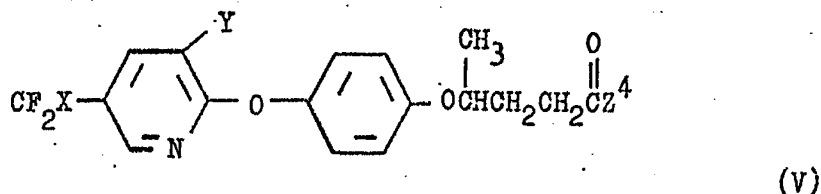
2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el compuesto de fórmula (II) es:



25 donde Hal, X e Y son los definidos en la reivindicación 1,  
y de fórmula III es un ácido p-hidroxifenoxialcanocarboxí-  
lico o un derivado del mismo de fórmula (VII):

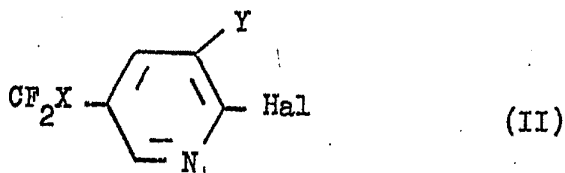


1 donde  $Z^4$  es el definido en la reivindicación 1, la reacción  
se realiza en presencia de una base, a una temperatura de  
50° C como mínimo, durante 1 a 20 horas, para formar un  
compuesto de fórmula (V):

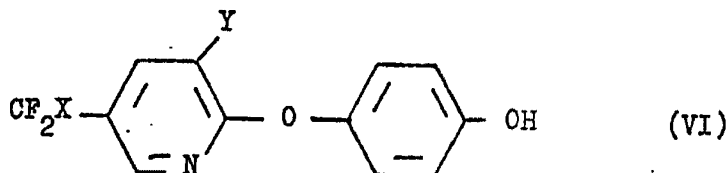


10 donde X, Y y  $Z^4$  son los definidos en la reivindicación 1 y,  
si es necesario, convertir el radical  $Z^4$  del compuesto de  
fórmula (V) en  $Z^1$  donde  $Z^1$  es el definido en la reivind. 1,  
por neutralización, halogenación, aminación, tioesterifica-  
ción, esterificación o reacción de intercambio de éster.

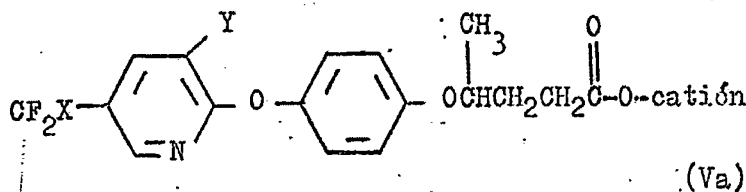
15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el compuesto de fórmula (II) es:



25 donde Hal, X e Y son los definidos en la reivindicación 1,  
donde el compuesto de fórmula III es hidroquinona y la reac-  
ción se realiza en presencia de una base, a una temperatu-  
ra de 50° C como mínimo, durante 1 a 20 horas, para formar  
un piridil-p-hidroxifenil-éter sustituido de fórmula (VI):



1 donde X e Y son los definidos en la reivindicación 1, des-  
pués condensar el compuesto de fórmula (VI) con  $\gamma$ -valero-  
lactona en presencia de una base, a una temperatura de 40  
a 200° C, durante 0,5 a 10 horas, para formar un compuesto  
5 de fórmula (Va):



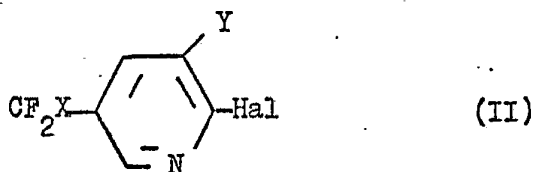
10

15

donde X e Y son los definidos en la reivindicación 1, y  
"cación" es un ión metálico alcalino, un ión metálico alcalino-térreo, un ión amonio o un ión amonio orgánico y, si es necesario, convertir el radical -O-cación del compuesto de fórmula (Va) en un radical  $Z^1$ , donde  $Z^1$  es el definido en la reivindicación 1, por neutralización, halogenación, aminación, tioesterificación, esterificación o reacción de intercambio de éster.

20

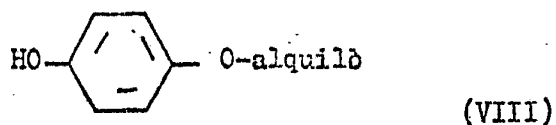
4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el compuesto de fórmula (II) es:



25

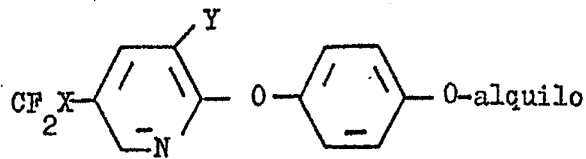
donde Hal, X e Y son los definidos en la reivindicación 1, el compuesto de fórmula III es un éter moncalquílico de hidroquinona de fórmula (VIII):

30



1 donde "alquilo" representa un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), la reac-  
ción se realiza en presencia de una base, a una temperatura  
de 50°C como mínimo, durante 1 a 20 horas, para formar un  
piridil-p-alcoxifenil-éter sustituido de fórmula (IX):

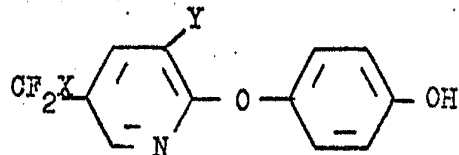
5



(IX)

10 donde "alquilo" es el definido anteriormente y X e Y son  
los definidos en la reivindicación 1, luego desalquilar el  
compuesto de fórmula (IX) para formar un piridil-p-hidroxi-  
fenil-éter sustituido de fórmula (VI):

15

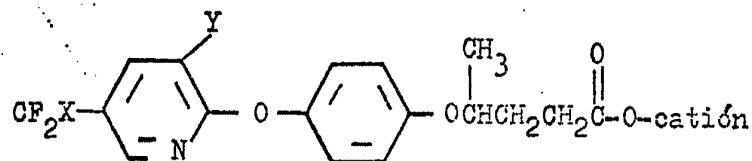


(VI)

20

donde X e Y son los definidos en la reivindicación 1, y  
después condensar el compuesto de fórmula (VI) con  $\gamma$ -vale-  
rolactona, en presencia de una base, a una temperatura de  
40 a 200°C, durante 0,5 a 10 horas, para formar un compues-  
to de fórmula (Va):

25



(Va)

30

donde X e Y son los definidos en la reivindicación 1 y "ca-  
tión es un ión metálico alcalino, un ión metálico alcalino-

1 térreo, un ión amonio o un ión amonio orgánico y, si es ne-  
cesario, convertir el radical -O-cación del compuesto de  
fórmula (Va) en un radical  $Z^1$ , donde  $Z^1$  es el definido en  
5 la reivindicación 1, por neutralización, halogenación, ami-  
nación, tioesterificación, esterificación o reacción de in-  
tercambio de éster.

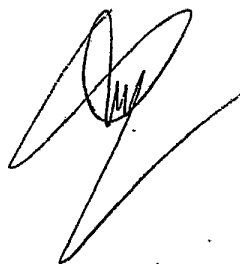
10 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde la base en la primera y segunda condensaciones es un  
hidróxido de metal alcalino o un carbonato de metal alcali-  
no.

15 6.- Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DEL ACIDO  
4-(5-FLUORMETIL-2-PIRIDILOXI)FENOXIVALERICO.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta pá-  
ginas mecanografiadas.

Madrid, 9 de marzo de 1.979

BERNARDO UNGRIA  
P.P.



25

30

30