

PATENTE DE INVENCION

FMG No. 4224.



406847

F.E. 13-5-75

Int. Cl.²: C07D, A01N

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIOXANOS SUSTITUIDOS
DE EFECTO HERBICIDA.

Solicitante: FMG CORPORATION, entidad norteamericana, residente
en 633 Third Avenue, New York, New York 10017,
EE.UU. de A.

Este invento se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevos compuestos herbicidas, nuevas composiciones herbicidas, y a un nuevo método para el control del crecimiento de plantas indeseables por aplicación de pre-emergencia y post-emergencia de dichos compuestos her-

5.



5. como F, Cl, Br, CN, CF_3 , alquilo inferior o alcoxi inferior, en el supuesto que cuando R^1 sea fenilo sin sustituir y R^{2a} sea hidrógeno, R^2 es distinto al fenilo sin sustituir. La relación cis mencionada tiene lugar cuando el grupo $-OCH_2-R^1$ se encuentra en una posición axial y el grupo R^2 se encuentra en una posición ecuatorial.

10. Los compuestos herbicidas preferidos son aquellos en los que R^2 es alquilo, haloalquilo, cianoalquilo de uno a cuatro átomos de carbono, fenilo, o fenilo con un sustituyente X en la posición 3 (posición meta); y en el que R^1 es fenilo o fenilo con un sustituyente Y en la posición 2 (posición orto). Son compuestos herbicidas particularmente preferidos aquellos donde R^2 es alquilo o haloalquilo de uno a cuatro átomos de carbono, y R^1 es fenilo, 2-clorofenilo, 2-fluorfenilo, o 2-metilfenilo.

15. Se pueden emplear etapas clásicas de reacción conocidas para elaborar los compuestos de cis-5-arilmetoxi-2-sustituido-1,3-dioxano de este invento. Se pueden preparar a partir de cis-5-hidroxi-1,3-dioxano por eterificación del cloruro de bencilo, con o sin sustituyentes Y, en xielno u otro disolvente apropiado. Por ejemplo, el 5-hidroxi-dioxano en solución se puede
20. tratar con hidruro sódico para formar el alcoholato sódico correspondiente y se puede añadir al mismo gra-
- 25.

406847



5. dualmente el cloruro. El 5-hidroxi-dioxano, que es un acetal cíclico, se puede producir por reacción del glicerol y un aldehído. Tales reacciones pueden producir también, como subproductos, 4-hidroxi-metil-1,3-dioxolanos.
10. Los compuestos en los que R^2 es hidrógeno se pueden preparar por eterificación, con un cloruro o bromuro de arilmetilo, del alcoholato sódico del 5-hidroxi-1,3-dioxano resultante de la acetalización de glicerol y formaldehído. Se pueden preparar también por reacción de acetalización de formaldehído y un 2-arilmetoxi-1,3-propanodiol. Este último se puede preparar por métodos conocidos, por ejemplo por hidrólisis ácida del 5-arilmetoxi-2-aril-1,3-dioxano.
15. Como variante, los dioxanos de este invento se pueden producir por reacción de acetalización de un aldehído o cetona con el 2-arilmetoxi-1,3-propanodiol apropiado. Este proceso es particularmente conveniente cuando R^2 es un grupo, por ejemplo clorometil, susceptible de ataque por el reactivo alcalino empleado normalmente en la reacción de eterificación mencionada.
20. Para la preparación de aquellos compuestos donde R^5 es distinto al hidrógeno es particularmente conveniente el procedimiento basado en los 5-alquilideno-1,3-dioxanos. El 5-alquilideno-1,3-dioxano sustituido se epoxida y el compuesto epoxi se hidrogena para
- 25.



- 5 - 406847

obtener el 5-hidroxi-5-alkil-1,3-dioxano y ese compuesto 5-hidroxi se eterifica según se ha descrito anteriormente.

5. En el empleo herbicida del material, el compuesto cis activo se puede utilizar mezclado con el isómero trans, y dicha mezcla puede contener aún una mayor proporción de este último. En general es más económico emplear materiales de elevado contenido cis elaborados por síntesis que reduce, o evita, la formación del isómero trans.
10. Cuanto mayor sea el contenido cis tanto mayor será el efecto herbicida de la mezcla dada de isómeros cis y trans. En las formas de mayor preferencia del invento el compuesto cis está presente en una cantidad por lo menos igual a la del compuesto trans correspondiente;
15. v.g., la relación cis:trans es superior a 3:2; preferiblemente superior a 2:1 y, mejor aún, por lo menos de 3:1. Los dioxolanos mencionados pueden estar también presentes en la mezcla como impurezas.

20. Cuando los 5-hidroxi-dioxanos empleados como materiales primas son ricos en las formas cis, los productos resultantes tienen un alto contenido de cis-5-aryl-metoxi-2-aryl-1,3-dioxanos activos como herbicidas. También se descubre frecuentemente que al cristalizar los productos (por ejemplo en mezclas de reacción que contienen un disolvente como es el xileno) seguido de recris-
- 25.



talización (por ejemplo en mezclas de benceno-ligroina o benceno-éter de petróleo) los productos sólidos son más ricos en los compuestos cis activos, puesto que los compuestos trans y dioxolanos se disuelven preferiblemente.

5.

Este invento proporciona una nueva clase de materias herbicidas que tienen actividad de pre-emergencia y de pos-emergencia. Las materias son idóneas para el control y eliminación de plantas herbáceas, particularmente hierbas anuales, en presencia de plantaciones de hojas anchas, como son las de algodón, remolacha azucarera, cacahuetes, soja, judías de peladilla, tomates o plantas de semellero.

10.

15.

La preparación, propiedades y actividad herbicida de los compuestos representativos de este invento se ilustran adicionalmente en los ejemplos que siguen, donde todas las temperaturas se dan en grados centígrados. Cuando se menciona presión reducida sin especificar dicha presión, la presión es la que se obtiene por medio de un aspirador de agua. Para los compuestos con un sustituyente en la posición 5, se emplean designaciones cis y trans para indicar la relación de dicho sustituyente en posición 5 con el sustituyente en la posición 2. Cuando hay dos sustituyentes en la posición 5, uno se indicara como c (para cis) o t (para trans) para indicar su relación con el sustituyente de referencia en la posición

20.

25.



- 7 - 406847

- 2, que se indicara como r (por referencia) y el otro sustituyente en posición 5 permanece sin designar. Se emplea cromatografía en fase de vapor (VPC) y resonancia magnética nuclear (nmr) para determinar las características cis y trans.
- 5.

Ejemplo 1

En este ejemplo se empleó una muestra cristalina blanca de 5-benciloxi-2-fenil-1,3-dioxano; pf 75-76°, de elevado contenido cis.

10. La actividad herbicida de pre-emergencia y pos-emergencia se probó de la manera siguiente: Se plantaron judías de peladilla, maíz, lechuga, mostaza y garranchuelo en filas, lado con lado, en bandejas de lecho plano poco profundas llenas con una mezcla en iguales cantidades de tierra de limo y tierra arenosa.
15. La materia experimental se disolvió en una mezcla de acetona-agua y se pulverizó en una proporción de 8,96 kilogramos por hectárea para protección de pre-emergencia. Para la protección de pos-emergencia, las plantas se rociaron con la solución de acetona-agua en una proporción de 8,96 kilogramos por hectárea aproximadamente al cabo de dos semanas de haber efectuado la siembra en el momento en que las plantas del maíz habían desarrollado de tres a cuatro hojas perfectas.
20. Transcurridas dos semanas de la aplicación, se valoró
- 25.



la fitotoxicidad de la materia en ambas pruebas de pre- y pos-emergencia. Se mantuvieron plantas sin tratar para comparación en ambos procedimientos. Se produjo un exterminio prácticamente completo del maíz y garranchuelo en ambas pruebas de pre- y pos-emergencia mientras que las demás plantas no sufrieron daño.

5.

Ejemplo 2

En este ejemplo se empleó una muestra de cis-5-benciloxi-2-fenil-1,3-dioxano, preparada como sigue:

10.

A una solución de 16,8 g de cis-5-hidroxil-2-fenil-1,3-dioxano en 150 cc de xileno se añadió en pequeñas partes 4,0 g de una suspensión al 60% de hidruro sódico en aceite mineral. La mezcla se mantuvo después a 40° durante 1 hora. A esta solución se añadió gota

15.

a gota 13,9 g de cloruro de bencilo. La mezcla de reacción se mantuvo entonces a 110° durante 6 horas. Después de haberse enfriado la mezcla de reacción, se filtró y se evaporó a presión reducida. El sólido resultante se recristalizó en una mezcla de benceno-ligroina.

20.

El punto de fusión del producto recristalizado era de 73-75°. Los estudios de VPC y nmr revelaron que el producto era de un 80 a un 90% cis-5-benciloxi-2-fenil-1,3-dioxano. El producto tenía una excelente actividad selectiva de pre- y pos-emergencia herbicida, según se

25.

indica en la Tabla I, donde los números representan el



- 9 - 406847

porcentaje de exterminio en las dosis indicadas.

Tabla I

Actividad Herbicida de Pre-mergencia y Pos-mergencia
de cis-5-benciloxi-2-fenil-1,3-dioxano

5. Porcentaje de exterminio a 6,72 kg/hectárea

<u>Especies de Plantas de Prueba</u>	<u>Pre-mergencia</u>	<u>Pos-mergencia</u>
Maíz	100	100
Mostaza	-	-
Garrenchuelo	100	100
10. Hierba de corral	40	100
Algodón	0	0

Ejemplo 3

5-(4-metilbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano

15. Se hizo reaccionar cis-5-hidroxi-2-fenil-1,3-dioxano (16,8 g, 0,1 mol) con cloruro de 4-metilbencilo (14,0 g, 0,1 mol) empleando el procedimiento del Ejemplo 2. Cuando se hubo enfriado la mezcla de reacción, comenzó a separarse el sólido, por lo que toda la mezcla de reacción se concentró a presión reducida. Se formó una suspensión espesa con el sólido y agua y se filtró. La torta de filtro se secó en un horno de vacío para dar
20. 23,2 g de sólido, pf 106-109°. La recristalización en benceno-ligroina dió 9,1 g, pf 109-110°. Una segunda recristalización elevó el punto de fusión a 112,5-113°.
25. El análisis por VPC indicó que el producto así obtenido



era cis-5-(4-metilbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano casi puro.

Ejemplo 4

5-benciloxi-1,3-dioxano

5. (a) Se depositaron 12 g (0,066 mol) de 2-benciloxi-1,3-propanodiol 2,0 g de trioximetileno, 0,1 g de ácido p-toluenosulfónico y 100 cc de benceno en un matraz equipado con un agitador, condensador y sifón de humedad Dean-Stark. El matraz se calentó a 80° y se
10. continuó el reflujo hasta que se hubo recogido 1,4 cc de agua. La mezcla se enfrió a la temperatura del ambiente, se lavó dos veces con partes de 100 cc de solución acuosa al 2% de bicarbonato sódico y después dos veces con partes de 100 cc de agua. La capa de benceno lavada se secó en sulfato de magnesio, se filtró el agente secante, y el disolvente se eliminó por evaporación a
15. presión reducida. El aceite restante se destiló para recuperar una fracción (5-bencil-oxi-1,3-dioxano) que destilaba a temperatura demarmita de 72-70°/10⁻⁵mm.
20. (b) En otro método de preparar el 5-benciloxi-1,3-dioxano, la materia prima fué 5-hidroxi-1,3-dioxano (Tetrahedron 7, 10-18 (1959)). Este último se preparó haciendo reaccionar glicerol con trioximetileno en presencia de HCl como catalizador para formar una
25. mezcla de acetales cíclicos (J.Am. Chem. Soc. 50, 3124



- 11 - 406847

- (1928)). Esta mezcla de acetales se esterificó con cloruro de benzoilo en presencia de piridina, produciendo en la recristalización el benzoato de 5-hidroxi-1,3-dioxano que fundía a 71-72° (J. Am. Chem. Soc. 50, 3120 (1928)). Este éster se dividió entonces por reacción con metilato sódico en cloroformo para producir el 5-hidroxi-1,3-dioxano purificado que se tomó como una fracción que hervía a 95-96°/22 mm. Se depositaron en un matraz 3 g (0,029 mol) de este último producto y
5. 100 cc de benceno y la mezcla se agitó según se añadía en partes 1,1 g de hidruro sódico, desprendiéndose hidrógeno. La suspensión espesa resultante se agitó a la temperatura del ambiente durante 1/2 hora sin añadir más ingredientes, después de lo cual se añadieron 3,65 g de cloruro debencilo gota a gota en un periodo de 15 minutos. Cuando se hubo añadido todo el cloruro de bencilo, la mezcla se calentó a 80° y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas mientras se continuaba agitando. La suspensión espesa así obtenida se lavó dos veces con partes de 100 cc de agua y la capa orgánica resultante se secó en $MgSO_4$. El agente secante se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida, produciendo un aceite que se destiló a presión reducida para obtener una fracción (5-benciloxi-1,3-dioxano) que hervía a 80-82°/0,15 mm y que tenía una pureza calcula-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- 12 - 406847

da en aproximadamente un 85%.

Ejemplo 5

cis-5-(2-metilbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano

5. Se añadió hidruro sódico (2,0 g de 61%, 0,05 mol) a cis-5-hidroxi-2-fenil-1,3-dioxano (8,5 g, 0,05 mol) en 150 cc de xileno. La suspensión se agitó a la temperatura del ambiente durante 0,5 hora y se añadió cloruro de 2-metilbencilo (9,3 g, 0,05 mol). La suspensión se calentó a 100° durante 6 horas, se enfrió, y
10. se lavó con agua (2 x 75 cc). La capa orgánica se separó, se secó en sulfato de magnesio y se concentró para obtener 12,4 g de producto, pf 77-82°. La recristalización en benceno-ligroina dió 5,3 g, pf 78-79°. El análisis por VPC indicó que el producto era 100% cis-5-
15. (2-metilbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano.

Ejemplo 6

cis-5-(2-fluorbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano

20. Empleando el método del Ejemplo 5, se hizo reaccionar cis-5-hidroxi-2-fenil-1,3-dioxano (8,4 g, 0,047 mol) con hidruro sódico (2,0 g al 61%, 0,047 mol). La sal sódica reactiva se hizo reaccionar con cloruro de 2-fluorbencilo (7,2 g, 0,05 mol) para dar, después de la recristalización en benceno-ligroina, 2,8 g de sólido blanco, pf 65-67°, y en una recristalización adicional,
25. se obtuvo un sólido, pf 70-71°. El análisis por



- 13 - 406847

VPC indicó que el producto era un 90% cis-5-(2-fluor-benciloxilo)-2-fenil-1,3-dioxano.

Ejemplo 7

5-benciloxi-2-(3-fluorfenil)-1,3-dioxano

5.

A. Preparación de 5-hidroxi-2-(3-fluorfenil)-1,3-dioxano

Una mezcla de 3-fluorbenzaldehído (24,3 g, 0,2 mol), glicerol (18,4 g, 0,2 mol) y ácido sulfúrico al 40% (2,0 cc) en benceno (200 cc) se calentó agitándola en un aparato Dean-Stark hasta que se dejó de recoger agua (aproximadamente 2,5 horas). La mezcla se enfrió, se neutralizó con carbonato potásico y, después de añadir 200 cc de éter, se lavó con agua (3 x 100 cc). La solución lavada se secó en sulfato de magnesio y se concentró a presión reducida para dar 29,0 g de aceite incoloro que se destiló bajo 0,025 cc empleando un aparato de destilación de trayecto corto para obtener 18,9 g, n_D^{24} 1.5160, de 5-hidroxi-2-(3-fluorfenil)-1,3-dioxano que destilaba a una temperatura de baño de 86-105°.

10.

15.

20.

B. Preparación de 5-benciloxi-2-(3-fluorfenil)-1,3-dioxano

Una suspensión espesa de hidruro sódico (3,7 g al 62%, 0,096 mol) en benceno (100 cc) y xileno (100 cc) se agitó a la temperatura del ambiente mientras se añadía gota a gota 5-hidroxi-2-(3-fluorfenil)-1,3-dioxano

25.



- (18,9 g, 0,096 mol) durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 hora más y después se añadió a la misma cloruro de bencilo (12,2 g, 0,096 mol) durante 1/2 hora. La mezcla se calentó a reflujo durante 18 horas, se enfrió, se filtró y el filtrado se lavó con agua (2 x 200 cc). La solución lavada se secó en sulfato de magnesio y se concentró para dar 19,7 g de aceite que se destiló a una presión de 2×10^{-4} mm para dar tres fracciones que destilaban a temperatura de baño de 98-119° (fracción 1); 119-139° (fracción 2) y 139-143° (fracción 3). Se averiguó por análisis de nmr que la fracción 2 (9,1 g) era una mezcla de dioxanos cis y trans y el dioxolano correspondiente. Se averiguó que la fracción 3 (1,5 g, pf 70-71°) era un 100% cis-5-bencil-oxi-2-(3-fluorfenil)-1,3-dioxano y esta fracción se empleó en estudios adicionales.

Ejemplo 8

5-(2-fluorbenciloxi)-2-(3-fluorfenil)-1,3-dioxano

- Empleando el procedimiento del Ejemplo 5, se hizo reaccionar 5-hidroxi-2-(3-fluorfenil)-1,3-dioxano (16,8 g, 0,085 mol) en 150 cc de benceno con hidruro sódico (3,4 g al 60%) y la sal sódica así formada se hizo reaccionar con cloruro de 2-fluorbencilo (12,3 g, 0,085 mol) para obtener 22,4 g de aceite que se destiló a 1×10^{-4} mm para dar 11,4 g de producto. La recristalización bajo 1×10^{-4} dió tres fracciones que destila-



- ban a temperatura de marmita de 138-145° (fracción 1), 145-150° (fracción 2) y 150-152° (fracción 3). Las fracciones 2 y 3 se combinaron (4,0 g) y por análisis nmr se averiguó que el producto combinado contenía un 30% de cis-5-(2-fluorbenciloxi)-2-(3-fluorfenil)-1,3-dioxano.
- 5.

Ejemplo 9

5-benciloxi-2-metil-1,3-dioxano

A. Preparación de 5-hidroxi-2-metil-1,3-dioxano

10. En un matraz de 500 cc con tres cuellos equipado con agitador, condensador y sifón Dean-Stark (para eliminación azeotrópica de agua), se añadieron 44 g de acetaldehído, lentamente, a una mezcla agitada de 92 g de glicerol y 6 gotas de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla de reacción se calentó a 100° durante 3 horas, después se enfrió a la temperatura del ambiente y se neutralizó con carbonato potásico sólido. La mezcla se lavó con 100 cc de éter de petróleo y después se destiló a 58-60°/0,75 mm para dar 68,4 g de una mezcla de dioxanos y dioxolanos.
- 15.
- 20.

25. Una parte de la mezcla de dioxano/dioxolano se trató con 0,6 g aproximadamente de cloruro de hidrógeno y después se calentó en un baño de vapor durante 1/2 hora. Después de haberse enfriado la mezcla a la temperatura del ambiente, se añadieron 150 cc de piridi-



406847

- na. A esta mezcla se añadieron lentamente 71 g de cloruro de benzoilo, y la suspensión resultante se agitó durante 1 hora a la temperatura del ambiente. La mezcla de reacción se vertió entonces en 1,5 litros de agua fría
5. y se separó el aceite. La capa acuosa se extrajo con dos partes de 200 cc de éter y los extractos etéreos se añadieron al aceite. Esta mezcla orgánica se lavó en secuencia con dos partes de 100 cc de hidróxido sódico al 5%, dos partes de 100 cc de ácido sulfúrico al 3% y agua. Después de haberse secado la solución etérea
10. en carbonato potásico, se eliminó el disolvente por evaporación. Se añadió éter de petróleo al aceite residual y al refrigerar la suspensión resultante se precipitaron 14,4 g de 5-benzoiloxi-2-metil-1,3-dioxano (pf 76-78°).
15. Para hidrolizar el benzoiloxi-1,3-dioxano, se añadieron 1,8 g de sodio en 25 cc de metanol, dos partes, a una mezcla agitada de 14,0 g de 5-benzoiloxi-2-metil-1,3-dioxano y 80 cc de cloroformo. La mezcla de reacción se agitó a 60° durante 48 horas, después se enfrió
20. a la temperatura del ambiente y se neutralizó con dióxido de carbono sólido. Después de haberse eliminado los disolventes a presión reducida, se disolvió el residuo en agua. La solución se lavó con éter de petróleo y después se extrajo con éter. Después de haberse secado el
25. extracto etéreo en sulfato de magnesio, se eliminó el



éter a presión reducida para obtener 5,1 g de 5-hidroxi-2-metil-1,3-dioxano. El espectro infrarrojo del producto concordaba con la estructura asignada.

B. Preparación de 5-benciloxi-2-metil-1,3-dioxano

5. A la mezcla de 4,8 g de 5-hidroxi-2-metil-1,3-dioxano y 100 cc de benceno se añadió 1,6 g de hidruro sódico en partes. Esta mezcla se agitó a la temperatura del ambiente durante 1/2 horas, después de lo cual se añadieron 5,1 g de cloruro de bencilo por partes en un periodo de 15 minutos. La mezcla de reacción se calentó, con agitación, a 80° durante 24 horas. La mezcla de reacción se lavó con dos partes de 100 cc de agua y la capa orgánica se secó en sulfato de magnesio. El disolvente se eliminó a presión reducida para dar 7,5 g de aceite, que se destiló para obtener 4,1 g de 5-benciloxi-2-metil-1,3-dioxano, p.e. 111-112°/0,4 mm; n_D^{25} 1.5013. Los espectros ir y mnr concordaban con la estructura asignada y demostraron que el producto consistía en un 70% de cis y 30% de trans isómeros.

20. Análisis: Calculado para $C_{12}H_{16}O_3$: C 69,21; H 7,74;
Hallado : C 68,97; H 7,76.

Ejemplo 10

2-etil-5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano

- A. Preparación de 2-(2-fluorbenciloxi)-2-metil-1,3-propanodiol

25. En un matraz de 2 litros equipado con barra



- agitadora, termómetro, embudo de goteo y condensador con tubo de secado, se añadieron gota a gota 88,4 g de alcohol 2-fluobencílico en un periodo de 45 minutos a una suspensión agitada de 20,2 g de hidruro sódico en
5. 1200 cc de tolueno anhidro. Después de efectuarse la adición a 25-30°, la mezcla de reacción se calentó a 90° durante 1-1/2 horas, después se enfrió, y se añadieron 177,1 g de 2-bromo-2-metilmalonato dietílico en un periodo de 1-1/4 horas a 30-50°. La mezcla de reacción se calentó a 90-95° durante 2 horas y después se dejó enfriar y permanecer a la temperatura del ambiente hasta el día siguiente. La mezcla de reacción y 500 cc de éter se vertieron en un matraz que contenía 1 litro de solución de bicarbonato sódico saturada y 1 kg de
10. hielo picado. Una vez que se hubo fundido el hielo, la fase acuosa se separó y se extrajo con tres partes de 500 cc de éter. Las soluciones etéreas se combinaron, se lavaron con tres partes de 500 cc de agua y se secaron por filtración en sulfato sódico. La eliminación
15. del éter y tolueno residual a presión reducida dió 176,2 g de 2-(2-fluorbenciloxi)-2-metilmalonato dietílico, cuya identidad se confirmó por espectro ir.
- 20.

- Se preparó una suspensión de 25,8 g de hidruro aluminico de litio en 1000 cc de éter anhidro en un
25. matraz de 2 litros equipado con agitador, embudo de go-



- 19 - 406847

- teo y condensador con tubo de secado. Se añadió 2-(2-fluor-
benciloxi)-2-metilmalonato dietílico (101,6 g) a la sus-
pensión agitada en proporción suficiente para mantener
el reflujo. Cuando se hubo terminado de añadir, se acla-
5. ró el embudo de goteo con 100 cc de éter, y la mezcla de
reacción se refluyó durante 4 horas más. La mezcla se
enfrió y se mantuvo en un baño de hielo mientras que el
exceso de agente reductor se descompuso añadiendo gota a
gota solución de sulfato sódico saturado. Entonces se
10. añadieron agua de hielo (250 cc) y 1150 cc de ácido sulfú-
rico al 10% a la mezcla de reacción agitada. La fase acu-
sa se separó de la solución etérea, se saturó con cloruro
sódico y se extrajo con dos partes de 500 cc de éter.
Las soluciones etéreas se combinaron, se secaron en sul-
15. fato sódico y se concentraron hasta obtener un aceite.
La destilación a 0,01 mm eliminó impurezas volátiles, de-
jando un residuo que se recristalizó en éter de petróleo-
cloroformo para dar 27,5 g de 2-(2-fluorbenciloxi)-2-me-
til-1,3-propanodiol, p.f. 74,5-75°. Los espectros ir y nmr
20. concordaban con la estructura asignada.

Análisis: Calculado para $C_{11}H_{14}FO_3$: C 61,66; H 7,06;

Hallado : C 61,44; H 6,95.

B. Preparación de 2-etil-5-(2-fluorbenciloxi)-
5-metil-1,3-dioxano

- Una mezcla de 9,4 g de 2-(2-fluorbenciloxi)-2-
25. metil-1,3-propanodiol, 2,8 g de propionaldehído, 300 cc



- de hexano y una cantidad catalítica de ácido p-toluenosulfónico se reflujo durante 2 horas en un matraz de 500 cc equipado con agitador, sifón Dean-Stark y condensador con tubo de secado. Después de dejar reposar la mezcla
5. hasta el día siguiente, se filtró y el filtrado se concentró a presión reducida hasta conseguir un aceite que se disolvió en 300 cc de benceno. La solución bencénica se lavó con 100 cc de carbonato sódico al 10% y dos partes de 100 cc de agua, se secó en sulfato sódico y después se concentró a presión reducida hasta conseguir un
10. aceite. El aceite se depositó en una columna de gel de sílice (30 x 310 cm) y se eluyó primero con éter de petróleo (fracciones 1-3), después con éter de petróleo-acetato etílico (99:1 para las fracciones 4-19 y 9:1 para las fracciones 20-23).
15. La fracción 1 tenía 200 cc, las fracciones 2, 3, 24 y 25 tenían 100 cc cada una y las fracciones 4-23 tenían 50 cc cada una; la elución se verificó por cromatografía de capa delgada. El producto recuperado de las
20. fracciones 9-12 se destiló para obtener 2,0 g de r-2-etil-t-5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano, p_b 78-79°/4 x 10^{-4} mm; n_D^{25} 1.4878. El producto de las fracciones 15-25 se destiló para dar 3,7 g de r-2-etil-c-5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano, p_b 82-86°/4 x 10^{-4} mm; n_D^{25} 1.4909.
25. Los espectros ir y nmr de cada isómero concordaban con



la conformación asignada y demostraron cada uno estar exentos del otro isómero. La pureza se confirmó adicionalmente por análisis de cromatografía de capa delgada.

5. Análisis: Calculado para $C_{14}H_{19}FO_3$: C 66,12; H 7,53;
Hallado (t-isómero): C 66,30; H 7,62;
Hallado (c-isómero): C 66,08; H 7,65.

Ejemplo 11

2-etil-5-(2-metilbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano

A. Preparación de 2-etil-5-metileno-1,3-dioxano

10. En un matraz de 2 litros equipado con agitador, sifón Dean-Stark y condensador con tubo de secado, se agitó una mezcla de 16,3 g de propionaldehído, 20,2 g de 1-hidroxi-2-hidroximetil-2-propeno, 0,16 g de ácido p-toluenosulfónico y 1200 cc de hexano, y se calentó a reflujo durante 2 horas, en cuyo periodo se recogieron 5,3 cc de agua en el sifón Dean-Stark. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 50 cc y después se recogió en 200 cc de éter. La solución etérea se lavó
15. con 75 cc de carbonato sódico al 10% y después dos veces con partes de 75 cc de agua. Después de secar en sulfato de magnesio, la solución etérea se concentró a presión reducida para dar 26,5 g de aceite amarillo. El producto crudo se fraccionó a presión reducida para
20. dar 21,5 g de 2-etil-5-metileno-1,3-dioxano, pe 68°/41 mm.
- 25.



El espectro nmr concordaba con la estructura asignada. Después se repitió la síntesis y se halló que el índice de refracción del producto era de n_D^{25} 1.4432.

B. Preparación de 6-etil-1,5,7-trioxaspiro[2,5]octano

5. En un matraz de 50 cc equipado con agitador, embudo de goteo, termómetro y condensador con tubo de secado se depositaron 5,0 g de 2-etil-5-metileno-1,3-dioxano, 4,1 g de benzonitrilo, 4,3 g de bicarbonato potásico y 25 cc de metanol absoluto. La mezcla se agitó a
10. la temperatura del ambiente (25-30°) mientras se añadían gota a gota 4 cc de peróxido de hidrógeno al 30% en un periodo de 5 horas. Una vez que se hubo terminado de añadir, la mezcla de reacción se agitó a la temperatura del ambiente hasta el día siguiente. A la mezcla de reac-
15. ción se añadieron 75 cc de agua y la solución acuosa se extrajo tres veces con partes de 40 cc de cloroformo. Los extractos de cloroformo se combinaron y lavaron primero con 40 cc de solución de carbonato sódico al 10%, después con 40 cc de agua y se secaron en sulfato sódico.
20. La solución de cloroformo se concentró casi hasta la sequedad a presión reducida. La suspensión resultante se filtró y la materia sólida se lavó con éter. El filtrado se concentró para dar 6,1 g de líquido transparente.
25. Un espectro nmr demostró que el 50% de compuesto



- 23 - 406847

- de metileno y se había convertido en el epóxido, teniendo el 95% del epóxido la forma deseada. Este producto crudo se combinó con otro lote de un experimento similar para destilación. La destilación fraccional produjo 4,8 g de un líquido incoloro, pe 84-95°/11 mm, demostrando por el espectro nmr que era una muestra que contenía el compuesto de metileno epoxidado deseado. Este producto crudo se combinó con 10,0 g de producto crudo preparado de un modo similar y destilado por fraccionación (columna de banda giratoria) para dar 4,2 g de un líquido incoloro, pe 90-91°/11 mm, n_D^{25} 1.4505, que demostró por espectroscopia ser 6-etil-1,5,7-trioxaspiro[2,5]octano esencialmente puro. El producto se volvió a destilar para análisis, pe 94°/10 mm, n_D^{25} 1.4505.
5. Los espectros ir y nmr concordaban con la estructura asignada.
10. Análisis: Calculado para $C_7H_{12}O_3$: C 58,31; H 8,39;
Hallado: C 58,60; H 8,09.
15. c. Preparación de 2-etil-5-hidroxi-5-metil-1,3-dioxano
20. Se depositaron en una botella de presión 6-etil-1,5,7-trioxaspiro[2,5]octano (7,6 g), 1,5 g de paladio al 10% en carbono y 75 cc de etanol absoluto y la mezcla se hidrogenó a 3,16 kg/cm² y 25° durante 1 hora, recogiendo 2,26 kg de hidrógeno. La solución se fil-



- tró y se concentró a presión reducida para dar 6,8 g de líquido transparente, que se recogieron en 100 cc de éter, se lavó tres veces con partes de 20 cc de agua y después se secó con sulfato de magnesio. La solución etérea se concentró a presión reducida para dar 3,6 g de líquido transparente. Los lavados de agua se saturaron con cloruro sódico y se extrajeron tres veces con partes de 50 cc de éter. Estos extractos etéreos se secaron en sulfato de magnesio y se concentraron después a presión reducida para dar 2,6 g de líquido transparente. Las partes orgánicas se combinaron y se destilaron fraccionalmente para dar 6,0 g de 2-etil-5-hidroxi-5-metil-1,3-dioxano, p_e 62°/10 mm, n_D^{25} 1.4378. Los espectros ir y nmr concordaban con la estructura asignada y demostraron que el producto era 95% isómero cis.

15.

Análisis: Calculado para $C_7H_{14}O_3$: C 57,51; H 9,65;
Hallado : C 57,80; H 9,39.

D. Preparación de 2-etil-5-(2-metilbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano

20.

En un matraz equipado con agitador, embudo de goteo, termómetro y condensador con tubo de secado, se agitó 1,1 g de hidruro sódico en 75 cc de dietilformamida mientras que añadían gota a gota 5,9 g de 2-etil-5-hidroxi-5-metil-1,3-dioxano en 25 cc de dimetilformamida en un periodo de 3/4 hora. Se continuó agitando

25.



- la mezcla durante 1-1/2 hora más, después de lo cual se añadieron 6,2 g de cloruro de 2-metilbencilo y la mezcla de reacción se calentó a 90-95° durante 21 horas. La mezcla de reacción se concentró a un volumen de aproximadamente 60 cc por destilación a 11 mm. La mezcla de reacción concentrada se vertió en 200 g de hielo y se agitó hasta que se hubo fundido el hielo. Un rastro de sólido blanco se filtró de la solución acuosa y la solución se extrajo entonces cuatro veces con partes de
5. 100 cc de éter. Los extractos etéreos se combinaron, se secaron en sulfato de magnesio, y se concentraron a presión reducida para dar 9,8 g de líquido amarillo. Este producto se recogió en 175 cc de éter y se lavó tres veces con 50 cc de agua. La solución etérea se secó en sulfato de magnesio y se concentró a presión reducida para dar 8,4 g de líquido color ámbar. La destilación fraccional dió 4,8 g de líquido incoloro, n-2-etil-c-5-(2-metilbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano, p.e. 82,5°/0,14 mm, n_D^{25} 1.5075. Los espectros mnr e ir concordaban con la estructura asignada y demostraron que el producto era aproximadamente un 96% isómero c puro.
10. 15. 20.

Ejemplo 12

5-benciloxi-2-(2-furil)-1,3-dioxano

A. Preparación de 2-benciloxi-1,3-propanodiol

25. Se refluyó durante 2 horas una solución de 370 g




- de 5-benciloxi-2-fenil-1,3-dioxano y 35 ml de ácido sulfúrico concentrado en un medio de 750 cc de agua y 1,2 litros de etanol. El etanol se eliminó entonces por evaporación a presión reducida y el subproducto benzaldehído se separó por destilación con vapor de agua. La mezcla acuosa se saturó con carbonato potásico y el producto se extrajo del medio acuoso con éter. La solución etérea se secó ($MgSO_4$) y se evaporó a presión reducida para dar un producto sólido que al recrystalizar en un sistema de benceno/ligroina dió 218 g de 2-benciloxi-1,3-propanodiol, p.f. 38-39°.
- 5.
- 10.
- B. Preparación de 5-benciloxi-2-(2-furil)-1,3-dioxano
- Una mezcla de 18,2 g de 2-benciloxi-1,3-propanodiol, 9,6 g de furaldehído y 4 g de resina Dowex 50W X 8 (forma H+) en 100 cc de benceno se reflujo hasta que se hubo formado la cantidad teórica de agua (1,8 g). Se eliminó agua como subproducto en una mezcla azeotrópica que se destiló del recipiente de reacción durante el reflujo (2,2 cc recogidos). Después de separarse la resina iónica, se lavó la solución de benceno con dos partes de 50 cc de hidróxido de amonio al 1%, secado con sulfato de magnesio, se filtró y se evaporó a presión reducida para dar 13 g de un aceite. El aceite se destiló al vacío y se recogieron las fracciones que hervían a 128-130°/10⁻⁴ mm (n_D^{25} 1.5412 y n_D^{25} 1.5415) como aceites
- 15.
- 20.
- 25.



que cristalizaron para dar un total de 6,0 g de 5-benciloxi-2-(2-furil)-1,3-dioxano; p.f. 50-52°.

Análisis: Calculado para $C_{15}H_{16}O_4$: C 69,21; H 6,20;

Hallado : C 69,44; H 6,00.

5. El espectro nmr del producto indicó ser una mezcla de isómeros cis y trans en una proporción de aproximadamente 30:70; en la forma cis existe una relación cis entre el grupo $-OCH_2-$  y el grupo furilo. La separación de los isómeros por cristalización fraccional en hexano y benceno dió por resultado el aislamiento del compuesto cis puro; p.f. 63-64°.
- 10.

Ejemplo 13

5-benciloxi-2-clorometil-1,3-dioxano

A. 2-benciloxi-1,3-propanodiol

15. Una solución de 370 g de 5-benciloxi-2-fenil-1,3-dioxano y 35 cc de ácido sulfúrico concentrado en un medio de 750 cc de agua y 1,2 litros se refluó durante 2 horas. Después se eliminó el etanol por evaporación a presión reducida y el subproducto benzaldehído se eliminó por destilación con vapor de agua. La mezcla acuosa se saturó con carbonato potásico y el producto se extrajo del medio acuoso con éter. La solución etérea se secó ($MgSO_4$) y se evaporó a presión reducida para dar un producto sólido que, al recristalizar
20. en un sistema de benceno-ligroina dió 218 g de 2-benciloxi-1,3-propanodiol; p.f. 38-39°.
- 25.



B. 5-benciloxi-2-clorometil-1,3-dioxano

- Una mezcla de 5,0 g de 2-benciloxi-1,3-propandiol, 3,5 g de cloroacetaldehído dimetil acetal y 0,3 g de ácido p-tolueno-sulfónico en un matraz de tres cuellos y fondo redondo equipado con agitador, termómetro y condensador se calentó en un baño de aceite en la gama de temperaturas de 25-130°. El subproducto metanol, separado por destilación durante el curso de la reacción, alcanzó un 63% de la cantidad teórica. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura del ambiente y se disolvió en éter. La solución etérea se lavó con carbonato sódico al 10% y después con agua. Después de secarse en sulfato sódico anhidro, el éter se eliminó a presión reducida. La destilación del aceite crudo dió 3,3 g de 5-benciloxi-2-clorometil-1,3-dioxano, p.e. 100-105/0,025 mm, n_D^{25} 1.5228. El espectro nmr concordaba con la estructura asignada y demostró que el contenido de isómero cis era 30 ± 5%, siendo el resto el isómero trans. Análisis: Calculado para $C_{12}H_{15}ClO_3$: C 59,38; H 6,23
20. Hallado: C 59,56; H 6,49

La preparación se repitió y la mezcla isómera se separó por cromatografía de columna. El isómero cis puro era un sólido; p.f. 38-39° y el isómero trans era un líquido, n_D^{23} 1.5200.



Ejemplo 14

2-clorometil-5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano

A. 2-(2-fluorbenciloxi)-2-metilmalonato dietílico

- A una suspensión de 20,2 g de hidruro sódico
5. en 1200 cc de tolueno anhidro, en un matraz de 2 litros equipado con barra agitadora, termómetro, embudo de goteo y condensador con tubo de secado, se añadieron 88,4 g de alcohol 2-fluorbencilico. La adición se efectuó a 25-30° durante 45 minutos. La mezcla de reacción se calentó a
10. 90° durante 1-1/2 horas. Una vez que se hubo enfriado la mezcla, se añadieron 177,1 g de 2-bromo-2-metilmalonato dietílico durante 1-1/4 horas a 30-50°. La mezcla de reacción se calentó a 90-95° durante 2 horas. Después de permanecer a la temperatura del ambiente hasta el día siguiente,
15. la mezcla de la reacción y 500 cc de éter se añadieron a un recipiente que contenía 1 litro de solución saturada de bicarbonato sódico y 1 kg de hielo picado. Después de haberse fundido el hielo, la fase acuosa se separó y se extrajo con tres partes de 500 cc de éter. Se combinaron
20. las soluciones etéreas, se lavaron con tres partes de 500 cc de agua y se secaron por filtración en sulfato sódico. La eliminación del éter y tolueno residual (a presión reducida) dió 176,2 g de 2-(2-fluorbencilosi)-2-metilmalonato dietílico cuya identidad se confirmó por su espectro ir.
- 25.



B. 2-(2-fluorbenciloxi)-2-metil-1,3-propanodiol

- Una dispersión de 19 g de hidruro aluminico de litio en 600 cc de éter anhidro se depositó en un matraz de 1 litro equipado con agitador, embudo de goteo y condensador con tubo de secado. Se añadió a esta mezcla 74,6 g de 2-(2-fluorbenciloxi)-2-metilmalonato dietílico en proporción suficiente para mantener el reflujo. Finalizada la adición, la mezcla de reacción se reflujo durante 2 horas. La mezcla se enfrió y el exceso de agente reductor se descompuso con solución de sulfato sódico saturada.
5. Se añadieron 200 cc de agua de hielo y 1 litro de ácido sulfúrico al 10% y la fase acuosa resultante se saturó con cloruro sódico y se extrajo con dos partes de 400 cc de éter. Se combinaron las soluciones etéreas, se secaron (Na₂SO₄) y se concentraron para obtener un aceite. Las materias volátiles residuales se eliminaron por destilación a 0,01 mm para dar un sólido que se recristalizó en éter de petróleo-cloroformo para dar 17,8 g de 2-(2-fluorbenciloxi)-2-metil-1,3-propanodiol; pf 72,5-74,5°. Una
10. pequeña muestra se recristalizó dos veces en tetracloruro de carbono para dar agujas blancas, pf 75-76°. Los espectros ir y nmr concordaban con la estructura asignada.
15. Análisis: Calculado para C₁₁H₁₅FO₃: C 61,66; H 7,06
20. Hallado : C 62,63; H 7,21.



C. 2-clorometil-5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano

5. Una mezcla de 8,6 g de 2-(2-fluorbenciloxi)-2-metil-1,3-propanodiol, 6,5 g de acetal dietílico de cloroacetaldehído y 0,5 h de ácido *p*-tolueno-sulfónico se calentó en un matraz de destilación de 25 cc; durante el curso de la reacción se eliminaron 3,1 g de etanol por destilación. El residuo templado se disolvió en 200 cc de benceno y la solución bencénica se lavó con dos partes de 50 cc de carbonato sódico al 10% y dos partes de 50 cc de agua.
10. La solución bencénica lavada se secó (Na_2SO_4) y se concentró a presión reducida para dar un líquido marrón. Se separaron los isómeros en una columna de gel de sílice (3,0:33 cm) siguiendo el progreso de la elución por cromatografía de capa delgada. La mezcla isómera se aplicó a la columna con una pequeña cantidad de éter de petróleo y se pasaron 250 cc de éter de petróleo de punto de ebullición elevado (pe 65-110°). Los isómeros se eluyeron con 99:1 éter de petróleo-acetato etílico, recogiendo 50 cc de fracciones (fracciones 3-36). Las fracciones 16-20, después de eliminar el disolvente, dieron un líquido que se destiló para dar 3,45 g de *r*-2-cloro-metil-*t*-5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano, pe 96-101°/0,13 a 9×10^{-4} mm. Después de eliminar el disolvente, las fracciones 22-36 dieron un sólido que se re-
- 15.
- 20.
- 25.



- 32 - 406847

cristalizó para análisis elemental.

Análisis: Calculado para $C_{13}H_{16}FClO_3$: C 56,83; H 5,87;
Hallado (isómero t) : C 56,69; H 5,97;
Hallado (isómero c) : C 56,58; H 6,05.

5.

Ejemplo 15

2-clorometil-5-(2-metilbenciloxi)-1,3-dioxano

- Una mezcla de 124 g de acetal dimetílico de cloroacetaldehído, 92 g de glicerol y 1 g de ácido p-toluenosulfónico se depositó en un matraz equipado con agitador, condensador, sifón Dea-Stark y termómetro.
10. La mezcla se calentó a 80-85° hasta que se eliminaron 76 cc de metanol y no se destiló metanol adicional. La solución se enfrió, se neutralizó con carbonato sódico y se extrajo con éter. La eliminación del éter a
15. presión reducida dió 151 g de aceite color amarillo claro que se destiló para obtener 108,5 g de 2-clorometil-5-hidroxi-1,3-dioxano, p.e. 78-80°/0,15 mm, 17,1% isómero cis.

20. Se depositaron 2-clorometil-5-hidroxi-1,3-dioxano (30,2 g) y 125 cc de tolueno en un matraz equipado con agitador, condensador, termómetro y embudo de adición y se añadieron cuidadosamente 6,6 g de hidruro sódico al 57% en pequeñas partes agitando la mezcla. Una vez que se terminó de añadir, la suspensión se agitó
25. a la temperatura del ambiente durante 30 minutos y des-



- 33 - 406847

- pués se añadieron gota a gota 37,0 g de α -bromo-o-xileno. Cuando se terminó de añadir, se calentó la mezcla de reacción y se mantuvo a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción enfriada se lavó dos veces con partes de
5. 100 cc de agua, y la capa orgánica se secó entonces en sulfato sódico. El disolvente se eliminó al vacío para dar 52 g de un aceite que se destiló para dar 33,1 g de materia, p.e. 128-134^o/0,15 mm. Este destilado se volvió a destilar con una columna de banda giratoria para dar
10. 27,5 g de destilado, p.e. 102-104^o/0,1 mm; el residuo cristalizó al enfriarse, p.f. 58-61^o. El residuo de la marmita recristalizó dos veces en benceno y ligroina dió 2,2 g de 2-clorometil-5-(2-metilbenciloxi)-1,3-dioxano, p.f. 62-63^o, dando en análisis un 98% de isómero cis por espectroscopia nmr. Una parte recristalizada para análisis fundía a 63-63,5^o.
- 15.

Análisis: Calculado para $C_{13}H_{17}ClO_3$: C 60,82; H 6,82;
Hallado : C 60,84; H 6,66.

Ejemplo 16

20. 5-(2-fluorbenciloxi)-2-(metoximetil)-5-metil-1,3-dioxano
- En un matraz de fondo redondo de 25 cc equipado con agitador y un aparato de destilación de trayecto corto se depositaron 10,0 g de 2-(2-fluorbenciloxi)-2-metil-1,3-propanodiol preparado como en el ejemplo 10, 7,69 g de acetal dietílico de metoxiacetaldehído y 0,5 g de ácido
- 25.



- 34 - 406847

p-toluenosulfónico. La mezcla se calentó hasta que hubo cesado el desprendimiento de etanol (4,1 g recogidos de 4,3 g teóricos). El contenido del matraz se disolvió en 200 cc de benceno, la solución se lavó con carbonato sódico acuoso, se secó en sulfato sódico y se concentró a presión reducida para dar 12,7 g de una mezcla de isómeros. Los isómeros se separaron al hacerlos pasar por una columna de gel de sílice empleando mezclas de éter de petróleo y acetato etílico (inicialmente éter de petróleo puro, después con acetato etílico añadido hasta una relación finalmente de 90:10) como disolvente de elución y cromatografía de capa delgada para seguir la aparición de los isómeros.

Las primeras fracciones se combinaron y concentraron para dar 5,2 g de t-5-(2-fluorbenciloxi)-n-2-metoximetil-5-metil-1,3-dioxano, p.e. 151-152°/1,5 mm, n_D^{25} 1.4920.

Estas últimas fracciones se combinaron y concentraron para dar 3,0 g de c-5-(2-fluorbenciloxi)-n-2-metoximetil-5-metil-1,3-dioxano, p.f. 31-32°. Los espectros ir y nmr de los dos productos concordaban con la estructura asignada.

Análisis: Calculado para $C_{14}H_{19}FO_4$: C 62,21; H 7,09;
Hallado (isómero t) : C 62,44; H 6,85;
Hallado (isómero c) : C 62,25; H 6,85.



Ejemplo 17

5-benciloxi-2-metil-2-fenil-1,3-dioxano

5. Una mezcla de 18,2 g de 2-benciloxi-1,3-propanodiol, 12,1 g de acetofenona y 0,1 g de ácido p-toluenosulfónico en 75 cc de benceno y 75 cc de tolueno se calentó en un aparato Dean-Stark hasta que se recogieron 2,0 cc de agua. La mezcla se calentó dos veces con 75 cc de bicarbonato sódico acuoso al 5% y después con agua. Después de secar en sulfato de magnesio, la solución se concentró a presión reducida para dar 1,6 g de aceite que cristalizó al reposar para dar un sólido, p.f. 76-79°. La recristalización dió 5-benciloxi-2-metil-2-fenil-1,3-dioxano, p.f. 87-88°. Los espectros ir y nmr concordaban con la estructura asignada. El espectro nmr indicó un 50% de isómero cis y un 50% de isómero trans.
- 10.
- 15.

Ejemplo 18

2,5-dietil-5-(2-fluorbenciloxi)-1,3-dioxano

20. Empleando el procedimiento del Ejemplo 17, se hicieron reaccionar propionaldehído y 2-etil-2-(2-fluorbenciloxi)-1,3-propanodiol, empleando hexano como disolvente, para dar, después de la separación por cromatografía de columna, r-2-etil-t-5-(2-fluorbenciloxi)-1,3-dioxano, p.e. 89-90°/0,01 mm, n_D^{26} 1.4895; y r-2-etil-5-etil-c-5-(2-fluorbenciloxi)-1,3-dioxano, p.e. 93-95°/0,01 mm, n_D^{26} 1.4902.
25. Los espectros ir y nmr concordaban con la estructura asig-



406847

nada.

Análisis: Calculado para $C_{15}H_{21}FO_3$: C 67,14; H 7,89;

Hallado (isómero t): C 67,05; H 7,77;

Hallado (isómero c): C 66,91; H 7,62.

5.

Ejemplo 19

c-5-(2-fluorbenciloxi)-r-2-(2-cianoetil)-5-metil-1,3-dioxano

10.

A una mezcla de 2,9 g de r-2-(2-cloroetil)-c-5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano y 0,76 g de cianuro sódico en 2,9 cc de agua desionizada se añadió 0,076 g de bromuro de tributil(hexadecil)fosfonio y la mezcla se calentó rápidamente a temperatura de reflujo a la que se mantuvo durante 4 horas. La mezcla se enfrió y se extrajo con 75 cc de éter dietílico. El

15.

extracto etéreo se lavó (3 x 25 cc) con agua, se secó en sulfato de magnesio y se concentró para dar 2,8 g de aceite amarillo. El aceite amarillo se destiló para dar 2,4 g de c-5-(2-fluorbenciloxi)-r-2-(2-cianoetil)-5-metil-1,3-dioxano, p.e. 132°/0,01 mm, n_D^{25} 1.5015. Los espectros ir y nmr concordaban con la estructura asignada.

20.

Análisis: Calculado para $C_{15}H_{18}FNO_3$: C 64,50; H 6,50; N 5,01;

Hallado : C 64,48; H 6,37; N 4,77.

25.

Empleando el mismo procedimiento, se hizo reaccionar r-2-(cloroetil)-t-5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-



- 37 - 406847

1,3-dioxano con cianuro sódico en agua en presencia de bromuro de tributil(hexadecil)fosfonio para dar r-2-(2-cianoetil)-t-5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano, p.e. 133^o/0,01 mm.

5. Análisis: Calculado para C₁₅H₁₈FNO₃: C 64,50; H 6,50;
 N 5,01;
 Hallado : C 64,63; H 6,57;
 N 4,74.

Otros compuestos activos como herbicidas que se prepararon por los métodos generales ilustrados en los ejemplos anteriores comprenden:

- | 10. | <u>Ejemplo</u> | <u>Compuesto</u> |
|-----|----------------|--|
| | 20 | <u>cis</u> -5-(3,4-diclorobenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano, p.f. 77-78 ^o ; <u>cis</u> casi puro. |
| | 21 | <u>cis</u> -5-(2-clorobenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano, p.f. 95-96,5 ^o ; 85% <u>cis</u> |
| | 22 | <u>cis</u> -5-(4-clorobenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano, p.f. 110-11 ^o ; 87% <u>cis</u> . |
| 15. | 23 | <u>cis</u> -5-(2,4-diclorobenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 116-117 ^o ; <u>cis</u> casi puro. |
| | 24 | 5-(3-metilbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 65-66,5 ^o ; 51% <u>cis</u> . |
| | 25 | <u>cis</u> -5-(2-2,6-diclorobenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 90-92 ^o ; 75% <u>cis</u> . |
| 20. | 26 | <u>cis</u> -5-(3-clorobenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 57-53 ^o ; 87% <u>cis</u> . |
| | 27 | <u>cis</u> -5-(3,4-dimetilbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 83-90 ^o ; 82% <u>cis</u> . |
| | 28 | <u>cis</u> -5-(3-fluorbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 64-65 ^o ; 79% <u>cis</u> . |
| 25. | 29 | <u>cis</u> -5-(4-fluorbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 57-59 ^o ; 69% <u>cis</u> y 2% <u>trans</u> . |



<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>
	30 <u>cis</u> -5-(2,5-diclorobenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano, p.f. 76-77°; <u>cis</u> casi puro
	31 5-(2,3,6-triclorobenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 113-114°; 34-39% <u>cis</u> y 61-66% <u>trans</u> .
5.	32 <u>cis</u> -5-(2,4-dimetilbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 93,5-94°; <u>cis</u> casi puro.
	33 <u>cis</u> -5-(2,5-dimetilbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 102-103°; <u>cis</u> casi puro.
	34 <u>cis</u> -5-benciloxi-2-(2-clorofenil)-1,3-dioxano; p.f. 100-100,5°; <u>cis</u> casi puro.
10.	35 <u>cis</u> -5-benciloxi-2-(4-clorofenil)-1,3-dioxano, p.f. 125-126°; 95% <u>cis</u> .
	36 <u>cis</u> -5-benciloxi-2-(3-clorofenil)-1,3-dioxano; p.f. 85-85,5°; 97% <u>cis</u> .
	37 <u>cis</u> -5-(3-trifluormetilbenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 43-45°; 85% <u>cis</u> , 9% <u>trans</u> .
	38 <u>cis</u> -5-(2-cianobenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 115-116°; <u>cis</u> casi puro.
15.	39 <u>cis</u> -5-(2-bromobenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 93-94°; 85% <u>cis</u> , 11% <u>trans</u> .
	40 5-(4-cianobenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano, p.f. 112-113°; 66% <u>cis</u> , 33% <u>trans</u> .
	41 <u>cis</u> -5-(2-metoxibenciloxi)-2-fenil-1,3-dioxano; p.e. 180-190°/10 ⁻⁵ mm; 72% <u>cis</u> .
20.	42 <u>cis</u> -5-benciloxi-2-(2-bromofenil)-1,3-dioxano; p.e. 210-215°/10 ⁻⁵ mm; <u>cis</u> casi puro.
	43 5-benciloxi-2-(2-etoxifenil)-1,3-dioxano; p.e. 180-185°/10 ⁻⁵ mm; 11% <u>cis</u> , 27% <u>trans</u> y 62% del dioxolano isómero.
	44 5-benciloxi-2-(2-metoxifenil)-1,3-dioxano; p.e. 190-195°/10 ⁻⁵ mm; 14% <u>cis</u> , 31% <u>trans</u> y 55% del dioxolano isómero.
25.	45 5-benciloxi-2-(2-fluorfenil)-1,3-dioxano; p.e. 165-170°/10 ⁻⁵ mm; 32% <u>cis</u> .



<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>
	46 <u>cis</u> -5-benciloxi-2-(3-bromofenil)-1,3-dioxano; p.e. 92-93°; <u>cis</u> casi puro.
	47 <u>cis</u> -5- 2 -(trifluormetil)benciloxi 7 -2-fenil-1,3-dioxano; p.e. 68-69°; <u>cis</u> casi puro.
5.	48 <u>cis</u> -5-benciloxi-2-(3-metilfenil)-1,3-dioxano; p.f. 68-70°, <u>cis</u> casi puro.
	49 <u>cis</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-2-(3-clorofenil)-1,3-dioxano; p.f. 85-86°; <u>cis</u> casi puro.
	50 5-(2-metilbenciloxi)-2-(3-clorofenil)-1,3-dioxano; p.e. 160-170°/10 ⁻⁴ mm, 18% <u>cis</u> .
10.	51 5-benciloxi-2-(3-benciloxifenil)-1,3-dioxano; p.f. 77-78°; 31% <u>cis</u> .
	52 5-benciloxi-2-(3-metoxifenil)-1,3-dioxano; p.e. 200-206°/10 ⁻⁴ mm; 37% <u>cis</u> .
	53 <u>cis</u> -5-benciloxi-2-etil-1,3-dioxano; p.e. 85-91°/0,025-0,03 mm, n _D ²⁵ 1.5050; 90% <u>cis</u> .
	54 <u>cis</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-2-metil-1,3-dioxano; p.e. 70-74°/10 ⁻⁴ mm; 90% <u>cis</u> .
15.	55 2-metil-5-(2-metilbenciloxi)-1,3-dioxano; p.e. 110-114°/10 ⁻⁴ mm; 60% <u>cis</u> y 40% <u>trans</u> .
	56 <u>c</u> -5-(2-clorobenciloxi)- <u>r</u> -2-etil-5-metil-1,3-dioxano; p.e. 102-104°/0,0002 mm, n _D ²⁵ 1.5186; 96,5% <u>cis</u> .
	57 5-(2-fluorbenciloxi)-2-(2-furil)-1,3-dioxano; p.f. 50,5-52°.
20.	58 2-(2-furil)-5-(2-metilbenciloxi)-1,3-dioxano; p.f. 64-65°.
	59 5-benciloxi-2-bromometil-1,3-dioxano; p.e. 130-133°/10 ⁻⁴ mm; n _D ²⁵ 1.5395; 30% <u>cis</u> .
	60 <u>c</u> -5-benciloxi- <u>r</u> -2-bromometil-5-metil-1,3-dioxano; p.f. 55-56°; <u>t</u> -5-benciloxi- <u>r</u> -2-bromometil-5-metil-1,3-dioxano; p.f. 116-119°/4,5 x 10 ⁻⁴ mm, n _D ²⁶ 1.5308.

406847



<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>
	61 <u>c</u> -5-benciloxi- <u>r</u> -2-clorometil-5-metil-1,3-dioxano; p.f. 50-51°; <u>t</u> -5-benciloxi- <u>r</u> -2-clorometil-5-metil-1,3-dioxano; p.e. 88-112°/2 x 10 ⁻⁴ mm.
5.	62 <u>cis</u> -2-clorometil-5-(2-fluorbenciloxi)-1,3-dioxano; p.f. 60-62°; 94% <u>cis</u> y 6% <u>trans</u> .
	63 <u>r</u> -2-clorometil- <u>c</u> -5-(2-metilbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano; p.f. 57-58°; <u>r</u> -2-clorometil- <u>t</u> -5-(2-metilbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano; p.e. 117°/0,005 mm, n _D ²⁵ 1.5175.
	64 <u>r</u> -2-clorometil- <u>c</u> -5-(2-clorobenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano; p.f. 53-54°; <u>r</u> -2-clorometil- <u>t</u> -5-(2-clorobenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano; p.e. 104-107°/0,02 mm, n _D ²⁵ 1.5280.
10.	65 <u>r</u> -2-(2-cloroetil)- <u>c</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano; p.e. 120°/0,01 mm, n _D ²⁵ 1.5050; <u>r</u> -2-(2-cloroetil)- <u>t</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano; p.e. 130°/0,005 mm, n _D ²⁵ 1.5026.
	66 5-benciloxi-2-benciloximetil-1,3-dioxano, n _D ²⁵ 1.5438; 28% <u>cis</u> y 72% <u>trans</u> .
15.	67 5-benciloxi-2-(3-clorofenoximetil)-1,3-dioxano, n _D ²⁵ 1.5587; 40% <u>cis</u> y 60% <u>trans</u> .
	68 <u>c</u> -5-(2-fluorbenciloxi)- <u>r</u> -2-metil-5-metil-1,3-dioxano, n _D ²⁵ 1.4939; <u>t</u> -5-(2-fluorbenciloxi)- <u>r</u> -2-metil-5-metil-1,3-dioxano, n _D ²⁵ 1.4902.
	69 <u>c</u> -5-(2-fluorbenciloxi)- <u>r</u> -2-(3-fluorfenil)-5-metil-1,3-dioxano; p.f. 86-87°; <u>t</u> -5-(2-fluorbenciloxi)- <u>r</u> -2-(3-fluorfenil)-5-metil-1,3-dioxano; p.f. 83-84°.
20.	70 <u>c</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil- <u>r</u> -2-tienil-1,3-dioxano, p.f. 111-112°; <u>t</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil- <u>r</u> -2-tienil-1,3-dioxano; p.f. 84-85°.
	71 3-benciloxi-1,5-dioxaspiro[5.5]undecano; p.e. 120-121°/0,05 mm.



<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>
	72 <u>cis</u> -2-fenil-5-(2-piridil)-metoxi-1,3-dioxano; p.f. 95-98°.
	73 <u>cis</u> -2-fenil-5-(2-tienil)metoxi-1,3-dioxano; p.f. 68,5-69°.
5.	74 <u>c</u> -5-(2-fluorbenciloxi)- <u>r</u> -2-(2-furil)-5-metil-1,3-dioxano; p.f. 92,5-94,5°; <u>t</u> -5-(2-fluorbenciloxi)- <u>r</u> -2-(2-furil)-5-metil-1,3-dioxano; p.f. 67,5-69°.
	75 5-bromometil- <u>r</u> -2-etil- <u>c</u> -5-(2-metilbenciloxi)-1,3-dioxano; p.f. 77-79°.
	76 5-benciloxi-,2,2-dimetil-1,3-dioxano; caracterización por nmr.
10.	77 <u>r</u> -2-butyl- <u>c</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano; p.e. 105°/0,025 mm; n_D^{25} 1.4865; <u>r</u> -2-butyl- <u>t</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano; p.e. 105°/0,05 mm, n_D^{25} 1.4840.
	78 <u>r</u> -2- <u>terc</u> -butyl- <u>c</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano; p.f. 85-87° <u>r</u> -2- <u>terc</u> -butyl- <u>t</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil-1,3-dioxano; p.f. 50-52°.
15.	79 3-(2-fluorbenciloxi)-3-metil-1,5-dioxaspiro[5,5]undecano; p.e. 170-174°/0,03 mm, n_D^{25} 1.5081.
	80 5-butyl- <u>r</u> -2-etil- <u>c</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-1,3-dioxano; p.e. 122°/0,025 mm; n_D^{25} 1.4860, 5-butyl- <u>r</u> -2-etil- <u>t</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-1,3-dioxano; p.e. 107-110°/0,02 mm, n_D^{25} 1.4855.
	81 <u>c</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil- <u>r</u> -2-fenil-1,3-dioxano; p.f. 51,5-52°; <u>cis</u> casi puro.
20.	82 <u>c</u> -5-(2-fluorbenciloxi)- <u>r</u> -2-hexil-5-metil-1,3-dioxano; p.e. 124°/0,03 mm; n_D^{25} 1.4835; <u>cis</u> casi puro.
	83 <u>c</u> -5-(2-fluorbenciloxi)-5-metil- <u>r</u> -2-propil-1,3-dioxano; p.e. 98-100°/0,051 mm, n_D^{25} 1.4870, <u>cis</u> casi puro.
	84 <u>r</u> -2-etil-5-etil- <u>c</u> -5-(2-metilbenciloxi)-1,3-dioxano; p.e. 103°/5,5 x 10 ⁻³ mm; n_D^{25} 1.5090; 88% <u>cis</u> .

406847



<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>
85	c-5-(2-clorobenciloxi)-r-2-etil-5-etil-1,3-dioxano; p.e. 112-118°/2,2 x 10 ⁻³ mm, n _D ²⁵ 1.5198; 90% <u>cis</u> .
86	c-5-(2-clorobenciloxi)-r-2-(2-cianoetil)-5-etil-1,3-dioxano; p.f. 77-78°; <u>cis</u> casi puro.
5. 87	c-5-benciloxi-r-2-etil-5-metil-1,3-dioxano; p.e. 113-114°/0,19 mm, n _D ²⁵ 15097; <u>cis</u> casi puro.
88	c-5-benciloxi-r-2-etil-5-etil-1,3-dioxano; p.e. 101-106°/10 ⁻⁴ mm, n _D ²⁵ 1.5025; <u>cis</u> casi puro.

Ejemplo 89

10. Actividad Herbicida de Pre-emergencia y Pos-emergencia de 5-Benciloxi-1,3-dioxanos Substituidos

Se empleó el método general descrito en el Ejemplo 1 para valorar la actividad herbicida de los 5-benciloxi-1,3-dioxanos sustituidos. Se utilizaron proporciones de experimentación de 4,48 y 6,72 kg por hectárea. Los resultados de pre-emergencia se presentan en la Tabla II y los resultados de pos-emergencia se presentan en la Tabla III.

15. Para aplicaciones herbicidas, los 1,3-dioxanos se formulan por mezcla, en cantidades eficaces como herbicidas, con los adyuvantes y vehículos empleados normalmente para facilitar la dispersión de ingredientes activos para aplicaciones agrícolas, reconociendo el hecho de que la formulación y el modo de aplicación de un tóxico puede afectar la actividad de la materia en una aplicación dada. Así, 20. 25. estos compuestos herbicidas se pueden formular como gránulos



- 43 -

406847

- Los de tamaño de partícula relativamente grande, como polvos humectables, como concentrados emulsionables, como tales polvos, como soluciones, o como cualquiera de otros diversos tipos conocidos de formulaciones, dependiendo del modo de aplicación deseado. Las formulaciones de preferencia de aplicación de pre-emergencia y pos-emergencia son polvos humectables, concentrados emulsionables y gránulos. Estas formulaciones pueden contener tan solo un 0,5% y hasta un 95% o más en peso de ingrediente activo.
- 5.
- 10.

- Los polvos humectables tienen la forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua u otro dispersante. El polvo humectable se aplica finalmente al terreno bien como polvo seco o como una dispersión en agua u otro líquido. Los vehículos normales para los polvos humectables comprenden tierra de batán, arcillas de caolín, sílices y otros diluentes orgánicos o inorgánicos. Los polvos humectables se preparan normalmente para contener de un 5 a un 95% de ingrediente activo en peso y normalmente contienen también una pequeña cantidad de agente humectante, dispersante o emulsor para facilitar la humectación y dispersión. Por ejemplo, una formulación en polvo humectable útil contiene 80,8 partes en peso del dioxano activo, 17,9 partes en peso de arcilla de palmito y 1,0 parte en peso de
- 15.
- 20.
- 25.



lignosulfonato sódico y 0,3 parte en peso de poliéster alifático sulfonado como agentes humectantes.

- Los concentrados emulsionables son composiciones líquidas homogéneas dispersables en agua u otro
5. vehículo líquido y pueden consistir enteramente en el dioxano activo con un agente emulsor líquido o sólido o pueden contener también un vehículo líquido, como es el xileno, naftas aromáticas densas, isoforona y otros disolventes orgánicos no volátiles. Para aplicación herbicida, estos concentrados se dispersan en
10. agua u otro vehículo líquido y se aplican normalmente como pulverización a la zona que se ha de tratar. El porcentaje en peso del ingrediente activo esencial puede variar según sea la forma en que se ha de aplicar
15. la composición pero, en general, comprende 0,5-95% de ingrediente activo basado en el peso de la composición herbicida. Por ejemplo, una formulación de concentrado emulsionable útil contiene 20,0 partes en peso del dioxano activo, 75 partes en peso de monoclorobenceno y
20. 5,0 partes en peso de nonilfenol etoxilado sulfatado.

- Las formulaciones granulares, donde el tóxico se encuentra en partículas relativamente gruesas, se suelen aplicar sin dilución al área donde se desea suprimir la vegetación. Los vehículos típicos para
25. formulaciones granulares comprenden arena, tierra de



- batán, arcillas de bentonita, vermiculita, perlita y otras materias orgánicas o inorgánicas que absorben el tóxico o que se pueden recubrir con el mismo. Las formulaciones granulares se preparan normalmente para que
5. contengan aproximadamente 5-25% de ingrediente activo y pueden contener también pequeñas cantidades de otros ingredientes que pueden comprender agentes tensioactivos tales como agentes humectantes, agentes dispersantes o emulsores; aceites tales como naftas aromáticas
10. densas, keroseno u otras fracciones del petróleo, o aceites vegetales; y/o adherentes tales como dextrinas, gomas o resinas sintéticas. El promedio de tamaño de partícula de los gránulos suele estar comprendido entre 150 y 2400 micras. Por ejemplo, una formulación granular útil contiene 5,05 partes en peso del dioxano activo,
15. 5,00 partes en peso de aceite de maíz y 89,95 partes en peso de mazorcas trituradas.

- Los agentes humectantes, dispersantes o emulsores normales utilizados en formulaciones agrícolas
20. comprenden, por ejemplo, los sulfonatos de alquilo y alquilerilo y sulfatos y sus sales sódicas; alcoholes etoxilados, alquifenoles etoxilados; aceites sulfonados; sales de animas grasas etoxilada; ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihídricos; y otros tipos de
25. agentes tensioactivos, muchos de los cuales se encuentran



disponibles en mercado, incluyendo aquellos de los tipos aniónico, catiónico y anfotérico. El agente tensioactivo, cuando se emplea, comprende normalmente de un 1% a un 15% en peso de composición herbicida.

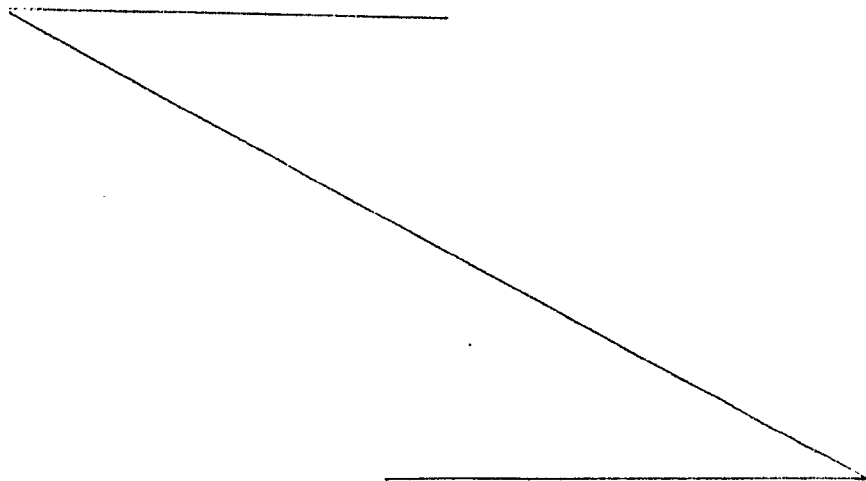
5. Los polvos, que son mezclas de libre fluencia del ingrediente activo con sólidos finamente divididos tales como talco, arcillas, harinas y otros sólidos orgánicos e inorgánicos, que actúan como dispersantes y vehículos para el tóxico, son formulaciones útiles para aplicaciones de incorporación en el terreno; los sólidos finamente divididos tienen un promedio de tamaño de partícula de menos de 50 micras. Las pastas, que son suspensiones homogéneas de un tóxico sólido finamente dividido en un vehículo líquido, como es el agua o aceite, se emplean para fines específicos. Estas formulaciones contienen normalmente aproximadamente de un 5% a un 95% de ingrediente activo en peso y pueden contener también pequeñas cantidades de un agente humectante, dispersante o emulsor para facilitar la dispersión. Para su aplicación, las pastas se diluyen normalmente y se aplican como pulverización en la zona afectada.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Otras formulaciones útiles para aplicaciones herbicidas comprenden soluciones simples del ingrediente activo en un dispersante donde son completamente so-



- lubres a la concentración deseada, por ejemplo acetona, naftalenos alquilados, xileno u otros disolventos orgánicos. Las pulverizaciones a presión, normalmente aerosoles donde el ingrediente activo se dispersa finamente como resultado de la vaporización de un vehículo disolvente dispersante de baja temperatura de ebullición, como son los freones, también se pueden emplear.
- 5.

- Normalmente, las composiciones herbicidas en estado sólido (v.g., polvos humectables, polvos como tales, o gránulos) se envasan en bolsas de papel (o plástico) que contienen, por ejemplo, 0,90, 2,26, 4,53 ó 6,80 kg. de la composición herbicida y se etiquetan con instrucciones para su empleo. Las composiciones herbicidas líquidas (v.g., concentrados o pastas emulsionables)
- 10.
- 15.
- se envasan comúnmente en recipientes rígidos de 0,94 ó 378 litros, v.g., tarros o botes, etiquetados de un modo similar. Las composiciones herbicidas de este invento se envasan de un modo similar.





406847

Tabla II
Actividad Herbicida de Pre-emergencia
de 5-benciloxi-1,3-dioxanos sustituidos
(Porcentaje de exterminio en la proporción experimental)

5.	Compuesto del Ejemplo	Proporción Experimental % kg/hectárea	<u>Especies de Plantas de Prueba</u>						
			A	B	C	D	E	F	G
	3	6.72	0	0	0	0	100	100	0
	5	6.72		100		20 ^b	100	100	
	6	6.72		100		0 ^a	100	100	
10.	7	4.48		100		0	100	100	0
	8	4.48 xxx		100		0	100	100	0
	9	6.72 xxx		100		30 ^b	100	95 ^a	
	10	4.48	75 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100		
	isómero <u>c</u>								
15.	10	4.48	0	0 ^b	0	0	10 ^b		
	isómero <u>t</u>								
	11	4.48	75 ^a	100	0 ^b	0 ^b	100		
	12	4.48		100		0 ^b	100	100	0
	isómero <u>cis</u>								
20.	13	4.48 xxx		100		0 ^b	100	90 ^a	0
	14	4.48	75 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100		
	isómero <u>c</u>								
	15	4.48		70 ^a		0 ^b	100	100	0 ^b
	isómero <u>cis</u>								
25.	16	4.48	0 ^b	100	0	0 ^b	100		
	isómero <u>c</u>								
	17	4.48 xxx		0		0 ^b	70 ^b	50 ^b	0
	18	4.48	100	100	0 ^b	0 ^b	100		



Tabla II
(continuación)

Compuesto del Ejemplo	Proporción Experimental * kg/hectárea	Especies de Plantas de Prueba						
		A	B	C	D	E	F	G
5.	isómero <u>c</u>							
	19	4.48	0 ^{bc}	100	0 ^{bc}	0 ^{bc}	100	
	isómero <u>c</u>							
	19	4.48	0 ^{bc}	100	0	0 ^{bc}	80 ^a	
	isómero <u>t</u>							
10.	25	6.72		20 ^b		0	100	100
	33	6.72		0		0	75 ^b	75 ^b
	36	6.72	0	100		0	100	100 0
	39	6.72 xxx		100		0 ^b	100	100
	41	6.72		100		0 ^b	100	80 ^a
15.	45	6.72	0	100	0	0	100	
	47	4.48		60 ^a		0	80 ^a	100 0
	48	4.48		80 ^a		20	100	100 0
	49	4.48		100		0	100	95 ^a 0
	50	4.48 xxx		20 ^a		0	100	100 0
20.	51	4.48 xxx		0 ^b		0	50 ^a	50 ^a 0
	52	4.48 xxx		100		0	100	100 0
	53	4.48 xxx		100		0 ^a	100	100 0
	54	4.48 xxx		100		0 ^b	100	100 0
	55	4.48 xxx		100		0 ^a	100	100 0
25.	56	4.48	0 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100	
	57	4.48		100		0 ^b	100	100 0 ^b



406847

Tabla II

(Continuación)

Compuesto del Ejemplo	Proporción Experimental $\frac{\text{kg}}{\text{hectárea}}$	<u>Especies de Plantas de Prueba</u>							
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	
5.	58	4.48		100		0 ^b	100	100	0 ^b
	59	4.48		70 ^a		0 ^b	100	90 ^a	0 ^b
	60	4.48 xxx		100		0 ^b	100	100	0
	isómero <u>c</u>								
	61	4.48		100		0 ^b	100	100	0
10.	isómero <u>c</u>								
	61	4.48		0		0	0	0	0
	isómero <u>t</u>								
	62	4.48		100		0 ^b	100	100	0
	isómero <u>cis</u>								
15.	63	4.48		0 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100	
	isómero <u>c</u>								
	64	4.48		0 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100	
	isómero <u>c</u>								
	65	4.48		0 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100	
20.	isómero <u>c</u>								
	66	4.48 xxx		20 ^a		0	100	70 ^a	0
	67	4.48 xxx		40 ^a		0	90 ^a	30 ^a	0
	68	4.48		50 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100	
	isómero <u>c</u>								
25.	69	4.48		0	100	0 ^b	0 ^b	100	

406847



Tabla II
(continuación)

Compuesto del Ejemplo	Proporción Experimental * kg/hectárea	Especies de Plantas de Prueba						
		A	B	C	D	E	F	G
5. isómero <u>c</u>								
70	4.48	0 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100		
isómero <u>c</u>								
71	6.72	0	100		0 ^b	100	100	
72	4.48		100		0	100	50 ^a	0
10. 73	4.48		100		0 ^b	100	100	0
74	4.48	30 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100		
isómero <u>c</u>								
75	4.48	0	100	0	0 ^b	100		
76	6.72	0	80 ^b	0	0	60 ^b		
15. 77	4.48	0 ^b	100	0 ^b	0	100		
isómero <u>c</u>								
78	4.48	0	100	0	0	100		
isómero <u>c</u>								
79	4.48	0 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100		
20. 80	4.48	0	30 ^a	0 ^b	0	30 ^a		
isómero <u>c</u>								
81	4.48	0 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100		
82	4.48	0 ^b	0 ^b	0	0 ^b	70 ^a		
83	4.48		100		0 ^b	100	100	
25. 84	4.48	50 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100		
85	4.48	0 ^b	100	0 ^b	0 ^b	100		



406847

Tabla II

(continuación)

Compuesto del Ejemplo	Proporción Experimental * kg/hectárea	Especies de Plantas de Prueba						
		A	B	C	D	E	F	G
5. 86	2.24	0 ^b	100			100	80 ^a	
87	4.48	0 ^b	100	0	0 ^b	100		
88	4.48	0	100	0	0 ^b	100		

Las plantas de la prueba fueron:

A - Judías de Feladilla

10.

B - Maíz

C - Lechuga

D - Mostaza

E - Garranchuelo

F - Hierba de corral

15.

G - Algodón

* Proporción según se produce, sin considerar el contenido cis, que se indica en cada ejemplo.

** La proporción es la del contenido cis aplicado.

a. Las plantas supervivientes sufren daños considerables y con toda probabilidad no se recuperan.

20.

b. Las plantas supervivientes sufren daños, pero con probabilidades se recuperan.

c. Las plantas quedan faltas de desarrollo.

406847



Tabla III

Actividad Herbicida Pos-emergencia

de 5-benciloxi-1,3-dioxanos sustituidos

(Porcentaje de exterminio en la proporción experimental)

5.	Compuesto del Ejemplo	Proporción Experimental * kg/hectárea	Maíz	Mostaza	Garranchuelo	Hierba de corral	Al. 006:
	7	6.72	0	0	0 ^a	0 ^a	
	8	6.72	0 ^a	0	100	100	
	9	4.48	100	0 ^b	100	100	0 ^b
10.	10	6.72***	0 ^b	0	60 ^a	20 ^b	
	12	4.48	0 ^b	0	20 ^b	80 ^b	
	13	4.48	100	0	100	100	0 ^b
	18	6.72		0	0 ^a	10 ^b	

15. * Proporción según se produce, sin considerar el contenido cis, que se indica en cada ejemplo.

*** La proporción es la del contenido cis aplicado.

a. Las plantas supervivientes sufren daños considerables y con toda probabilidad no se recuperan.

20. b. Las plantas supervivientes sufren daños pero con probabilidad se recuperan.

NOTA

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriores

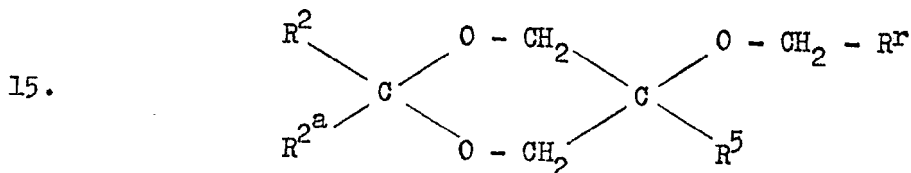
25.



406847

mente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de Patente presentadas en Norteamérica con los nos. y fechas: 182.400 de 21 de septiembre de 1971 y 224.909 de 9 de febrero de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIOXANOS SUSTITUIDOS DE EFECTO HERBICIDA; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de dioxanos sustituidos de efecto herbicida, de fórmula general:

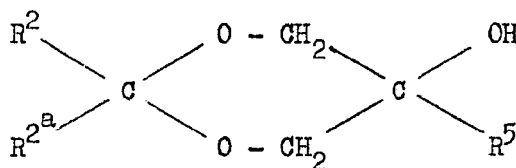


20. en la que R² es hidrógeno, alquilo, haloalquilo, cianoalquilo, arilo, ariloxialquilo, arilalcoxialquilo o alcoxialquilo, donde cualquier radical alquilo o radical alquilo sustituido contiene de 1 a 6 átomos de carbono y cualquier radical arilo es fenilo, furilo o tienilo sin

406847



- sustituir o que lleva un solo sustituyente X definido como F, Cl, Br, alquilo inferior, alcoxi inferior o benciloxi; R^{2a} es hidrógeno o metilo y R^{2a} y R² juntos pueden representar dos o más grupos metileno y forman así una estructura espiral; R⁵ es hidrógeno, alquilo, cloroalquilo o bromoalquilo, conteniendo dichos grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; R^r es un fenilo, furilo, tienilo o piridilo aromático monovalente sin sustituir o que tiene uno, dos o tres sustituyentes Y,
5. definidos como F, Cl, Br, CN, CF₃, alquilo inferior, o alcoxi inferior, en el supuesto que cuando R^r sea fenilo sin sustituir y R^{2a} es hidrógeno y R⁵ es hidrógeno o metilo, entonces R² es un radical distinto al fenilo sin sustituir; caracterizado porque:
10. (a) o bién se trata (1) 5-hidroxi-1,3-dioxano sustituido,
- 15.



- en un disolvente con hidruro sódico para formar el alcoholato sódico correspondiente que se hace reaccionar entonces con cloruro o bromuro de arilmetilo, R^r-CH₂-Cl ó R^r-CH₂-Br, ó (2) se hace reaccionar 2-arilmetoxi-1,3-propanodiol, R^r-CH₂-O-CH-(CH₂OH)₂ con un compuesto carboni-
- 20.

Handwritten mark or signature.

19 SET. 1972



- 56 -

406847

lo, $R^2R^{2a}C=O$, en presencia de un catalizador ácido; y

(b) el producto se separa de la mezcla de reacción.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se separa de la mezcla de reacción un producto que contiene una proporción principal de isómero cis.

10. 3.- Procedimiento para la obtención de dioxanos sustituidos de efecto herbicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 56 hojas escritas a máquina por una sola cara.

19 SET. 1972

Madrid,

FMC CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
F. Firmado: L. Goeta Fernández