

4840

P.- 59.591

K 1308 SPA

MEMORIA DESCRIPTIVA  
**CONCEDIDA**

para solicitar PATENTE DE INVENCION

20 OCT. 1976

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ  
B.V.

entidad holandesa

CO7D//A01N

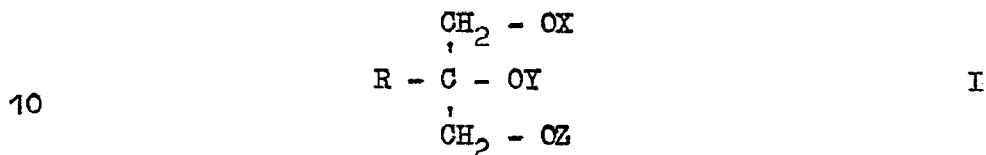
establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya,  
Holanda.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE 2-ALCOHIL-  
-GLICERINA".

Prioridad reivindicada: Gran Bretaña, 21 de Febrero de  
1.974, Nº 7902/74.

La presente invención se refiere a derivados de 2-alcohol-glicerina que son biológicamente activos, en particular que poseen propiedades herbicidas, reguladoras del crecimiento de plantas, y fungicidas.

5                   Por tanto, la presente invención proporciona derivados de 2-alcohol-glicerina que tienen la fórmula general:



15                   donde R representa un grupo alcohol y X, Y y Z, cada uno individualmente, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alcohol, alqueno, aralcohol, acilo o carbamilo sustituidos opcionalmente; siempre que (a) al menos uno de X, Y y Z sea un grupo aralcohol, y (b) cuando uno de X, Y y Z represente un átomo de hidrógeno o un grupo acilo, los otros dos no lo representen.

20                   Son derivados de 2-alcohol-glicerina preferidos aquéllos en los que R representa un grupo alcohol o alcarilo de 1-6 átomos de carbono y X, Y y Z representan, cada uno individualmente, un átomo de hidrógeno o un grupo alcohol o alqueno que contenga hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alcohol sustituido con un grupo alcohol- o aril-aminocarbonilo, o un gru-

25  
4-2-75.

po aralcohilo opcionalmente sustituido con uno o más átomos de cloro, fluor o bromo, y/o uno o más grupos alcohilo que contengan 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo alcanóilo o aroíilo, o un grupo carbamoíilo de fórmula  
5 ABNCO, donde A y B representan, cada uno individualmente, un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo o arilo; siempre que (a) al menos uno de X, Y y Z sea un grupo aralcohilo, y (b) cuando uno de X, Y y Z sea un átomo de hidrógeno o un grupo alcanóilo o aroíilo, los otros dos  
10 no lo sean.

Otra clase preferida de derivados de 2-alcohol-glicerina son aquéllos en los que R es un grupo alcohol o alquenoilo de 1-6 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo o alilo; y X, Y y Z representan, cada uno individualmente, un átomo de hidrógeno o  
15 un grupo alcohol que contenga 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo o butilo, o un grupo bencilo que esté opcionalmente sustituido con uno o más átomos de cloro y/o fluor y/o grupos alcohol 1-4C, por  
20 ejemplo sustituciones 2,6-dicloro-, 2-cloro-, 2-fluoro-, 4-fluoro-, 2-metil- o 3-metil-, o un grupo alcanóilo de hasta 4 átomos de carbono, o un grupo carbamoíilo de fórmula ABNCO, donde A y B representan, cada uno individualmente, hidrógeno o un grupo alcohol 1-4C, o un grupo  
25 fenilo opcionalmente sustituido, por ejemplo alcohol  
4-2-75.

NH.CO y fenilo NHCO-; siempre que (a) al menos uno de X, Y y Z sea un grupo bencilo opcionalmente sustituido, por ejemplo bencilo, 2,6-diclorobencilo, 2-clorobencilo y 3-metilbencilo, y (b) cuando uno de X, Y y Z sea un átomo de hidrógeno o un grupo alcanóilo los otros dos no lo sean.

Debido a su alto nivel de actividad biológica se prefieren particularmente los siguientes compuestos:

10

1,2-dimetoxi-2-metil-3-benciloxipropano  
1,2-dimetoxi-2-metil-3-(2-metilbenciloxi)propano

1,2-dimetoxi-2-etil-3-benciloxipropano

15

Se apreciará que muchos de los derivados de 2-alcohol-glicerina de la invención pueden presentar isomería óptica. Los isómeros individuales de estos compuestos, junto con las mezclas isómeras de los mismos, están incluidos dentro del ámbito de la presente invención.

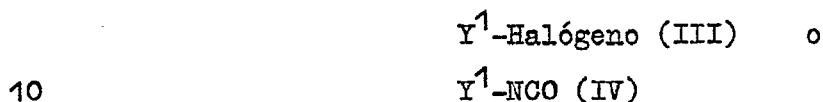
20

La invención incluye también un procedimiento para preparar aquellos derivados de 2-alcohol-glicerina de fórmula I, que comprende hacer reaccionar un compuesto mono- o dihidroxílico de fórmula:

4-2-75.



5            donde R es un grupo alcoholo, y uno o dos de los grupos P, Q y S es(son) un grupo aralcoholo, y el o los dos grupo(s) restante(s) es(son) átomos de hidrógeno, con un compuesto de fórmula:



10            donde Y<sup>1</sup> es un grupo alcoholo, alquenoilo o aralcoholo opcionalmente sustituido. El compuesto hidroxílico (II) se usa preferiblemente en forma de sal de metal alcalino, adecuadamente la sal sódica. Cuando se usa el reaccionante (III) se emplea convenientemente un disolvente orgánico tal como dimetilformamida, y cuando se requiere el reaccionante (IV) la reacción se efectúa preferiblemente en presencia de una base orgánica, por ejemplo una amina terciaria, tal como trietilamina.

20            El derivado mono-aralcoholil-dihidroxílico, que no está incluido dentro del ámbito de la presente invención, pero que se puede usar como material de partida para muchos de los compuestos según la invención, se puede preparar según el método expuesto por Howe y Malkin, Journal of Chemistry Society 1951, 2666.

25  
4-2-75.

Como se ha mencionado antes, los derivados de 2-alcohol-glicerina de la invención presentan propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, y la invención incluye, por tanto, composiciones biológicamente activas que comprenden un vehículo o un agente tensioactivo, o tanto un vehículo como un agente tensioactivo, y como ingrediente activo al menos un derivado de 2-alcohol-glicerina de la invención.

El término "vehículo", tal como aquí se usa, significa un material, que puede ser inorgánico u orgánico, y de origen sintético o natural, con el que se mezcla o formula el compuesto activo para facilitar su aplicación a la semilla de planta, terreno u otro objeto a tratar, o su almacenamiento, transporte o manipulación. El vehículo puede ser un sólido o un fluido. Se puede usar como vehículo cualquiera de los materiales aplicados usualmente a la formulación de pesticidas.

Son vehículos sólidos adecuados las arcillas y los silicatos naturales y sintéticos, por ejemplo sílices naturales tales como las tierras de diatomeas; silicatos de magnesio, por ejemplo talcos; aluminosilicatos de magnesio, por ejemplo attapulgitas y vermiculitas; silicatos de aluminio, por ejemplo caolinitas, montmorillonitas y micas; carbonatos cálcicos; sulfato cálcico; óxidos de silicio hidratados sintéticos y si-

25  
4-2-75.

licatos de calcio o aluminio sintéticos; elementos tales como, por ejemplo, carbono y azufre; resinas naturales y sintéticas tales como, por ejemplo, resinas de cumarona, policloruro de vinilo y polímeros y copolímeros de estireno; policlorofenoles sólidos; asfalto; ceras tales como, por ejemplo, cera de abejas, cera de parafina y ceras minerales cloradas; abonos sólidos, por ejemplo superfosfatos.

Son ejemplos de vehículos fluidos adecuados el agua; los alcoholes tales como, por ejemplo, isopropanol, glicoles; cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona y ciclohexanona; éteres; hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno y xileno; fracciones de petróleo tales como, por ejemplo, queroseno, aceites minerales ligeros; hidrocarburos clorados tales como, por ejemplo, tetracloruro de carbono; percloroetileno, tricloroetano, incluyendo compuestos gaseosos normalmente vaporosos licuados. A menudo son adecuadas mezclas de líquidos diferentes.

El agente tensioactivo puede ser un agente emulsificante o un agente dispersante o un agente humectante; puede ser no iónico o iónico. Se puede usar cualquiera de los agentes tensioactivos usualmente aplicados en la formulación de herbicidas o insecti-

25  
4-2-75.

cidas. Son ejemplos de agentes tensioactivos adecuados las sales de sodio o calcio de poli(ácidos acrílicos) y ácidos ligninsulfónicos; los productos de condensación de ácidos grasos o aminas o amidas alifáticas que contienen al menos 12 átomos de carbono en la molécula, con óxido de etileno y/o óxido de propileno; ésteres de ácido graso de glicerina, sorbitán, sacarosa y pentaeritrita; condensados de ellos con óxido de etileno y/o óxido de propileno; productos de condensación de alcoholes grasos o alcohol fenoles, por ejemplo p-octilfenol o p-octilcresol, con óxido de etileno y/o óxido de propileno; sulfatos o sulfonatos de estos productos de condensación; sales de metal alcalino o alcalinotérreo, preferiblemente sales sódicas, de ésteres de ácido sulfúrico o sulfónico que contienen al menos 10 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo laurilsulfato sódico, alcohol secundario-sulfatos sódicos, sales sódicas de aceite de ricino sulfonado, y alcohol aril-sulfonatos sódicos tales como dodecylbenzenesulfonato sódico; y polímeros de óxido de etileno y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno.

Las composiciones de la invención se pueden formular como polvos humectables, polvos finos, gránulos, soluciones, concentrados emulsificables, emulsiones, concentrados de suspensión, y aerosoles. Los

4-2-75.

5 polvos humectables se elaboran usualmente de forma que  
contengan 25, 50 ó 75% en peso de producto tóxico, y  
usualmente contienen, además de vehículo sólido, 3-10%  
en peso de un agente dispersante, y si es necesario  
0-10% en peso de estabilizador(es) y/o aditivos, tales  
como agentes de penetración y adhesivos. Los polvos  
finos se formulan usualmente como concentrado de polvo  
que tiene una composición similar a la de un polvo hu-  
mectable, pero sin dispersante, y se diluyen en el cam  
10 po con más vehículo sólido, para dar una composición  
que contiene usualmente 0,5-10% en peso de producto tóxi  
co. Los gránulos se preparan usualmente de manera que ten  
gan un tamaño entre 2,164 y 0,1219 mm, y se pueden manu  
facturar por técnicas de aglomeración o impregnación.  
15 Generalmente, los gránulos contendrán 0,5-25% en peso  
de producto tóxico y 0-10% en peso de aditivos tales co  
mo estabilizadores, modificadores de desprendimiento  
lento y agentes aglutinantes. Los concentrados emulsi-  
ficables contienen usualmente, además del disolvente y,  
20 cuando sea necesario, codisolvente, 10-50% en peso/volu  
men de producto tóxico, 2-20% en peso/volumen de emulsi  
ficantes y 0-20% en peso/volumen de aditivos apropiados  
tales como estabilizadores, agentes de penetración e  
inhibidores de corrosión. Los concentrados de suspen-  
sión se elaboran de manera que se obtenga un producto

25  
4-2-75.

estable, que no sedimente y que fluya, y usualmente contienen 10-75% en peso de producto tóxico, 0,5-15% en peso de agentes dispersantes, 0,1-10% en peso de agentes de suspensión tales como coloides protectores y agentes tixotrópicos, 0-10% en peso de aditivos apropiados tales como antiespumantes, inhibidores de corrosión, estabilizadores, agentes de penetración y adhesivos, y como vehículo agua o un líquido orgánico en el que el producto tóxico sea sustancialmente insoluble; se pueden disolver en el vehículo ciertos sólidos orgánicos o sales inorgánicas, para ayudar a evitar la sedimentación o como agentes anticongelantes del agua.

Las composiciones de la invención pueden contener otros ingredientes, por ejemplo coloides protectores tales como gelatina, cola, caseína, gomas, éteres de celulosa y poli(alcohol vinílico); agentes tixotrópicos, por ejemplo bentonitas, polifosfatos sodicos; estabilizadores tales como ácidos etilendiamintetraacéticos, urea, fosfato de trifenilo; y adhesivos, por ejemplo aceites no volátiles.

También están comprendidas dentro del ámbito de la presente invención las dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo las composiciones obtenidas diluyendo con agua un polvo humectable o un concentrado emulsificable según la invención. Dichas emulsiones pueden

4-2-75.

den ser del tipo de agua en aceite o de aceite en agua, y pueden tener una consistencia espesa, tipo "mayonesa".

Los derivados de 2-alcohol-glicerina de la presente invención tienen interés como herbicidas, y particularmente como herbicidas selectivos para aplicación antes del brote, para controlar las malezas herbáceas. Por tanto, la invención comprende dentro de su ámbito un método para proteger cosechas en un lugar, frente a la competencia de malezas herbáceas, que comprende aplicar al lugar un derivado de 2-alcohol-glicerina o una composición de la invención.

Los compuestos de la invención se pueden usar en mezcla con otros herbicidas y pesticidas. En particular, se pueden mezclar con materiales activos que posean actividad antes del brote contra las malas hierbas de hoja ancha, para dar combinaciones herbicidas que presentan una actividad de amplio espectro antes del brote. Son ejemplos de tales materiales activos los derivados de s-triazina tales como 2,4-bis-(isopropilamino)-6-metiltio-s-triazina, ó 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, derivados de piridazol tales como 5-amino-4-cloro-2-fenilpiridaz-3-ona, o derivados de 1,4-naftaquinona.

La invención se ilustra más en los siguientes ejemplos.

guientes Ejemplos.

EJEMPLO 1 - 1,3-dibenciloxi-2-metilpropan-2-ol

(a) Preparación de 2-metil-glicerina

Se calentaron hasta 60°C alcohol metilí  
co (20,0 g), alúmina (20,0 g) y ácido wolfrámico (2,0  
5 g) en agua (100 ml), y luego se añadió lentamente peró  
xido de hidrógeno (31,6 ml de solución al 30% en peso/  
volumen). Durante la adición se mantuvo la temperatura  
de la mezcla a 60°C por enfriamiento. Cuando se hubo  
10 completado la adición la mezcla se mantuvo a 60°C du  
rante otra hora, y luego a 95°C durante 2 horas. Tras  
enfriar la mezcla se filtró, y el filtrado se pasó por  
dos columnas que contenían, respectivamente, Amberlite  
IRA 400 y Permutit Zeo-Carb 225. Luego se eliminó el  
15 disolvente de la solución, dando la 2-metil-glicerina cru  
da, que no se purificó más.

(b) Preparación de 1,3-dibenciloxi-2-metilpropan-2-ol

Se trató 1-benciloximetil-1-metil-etano-1,2-  
-diol (5 g) en dimetilformamida (25 ml) con hidruro sódi  
co (0,65 g), se agitó la mezcla de reacción a temperatu  
20 ra ambiente durante 1 h, y luego a 90°C durante 15 min.  
Se enfrió la mezcla de reacción y se añadió cloruro de  
bencilo (3,3 g); se agitó durante 4 h a temperatura am  
biente. Se evaporó el disolvente y el producto se aisló  
25 por cromatografía sobre gel de sílice, usando cloruro  
4-2-75.

de metileno/éter (9/1), dando el producto deseado en forma de aceite incoloro. La configuración 1,3 se confirmó por r.m.n., que mostró que los grupos metileno del esqueleto de carbono eran equivalentes, estableciendo por tanto la simetría de la molécula.

Calculado para  $C_{18}H_{22}O_3$ : C 76,0; H 7,1%

Hallado: C 76,3; H 7,8%

EJEMPLO 2 - 1,3-dibenciloxi-2-metil-2-N-etilcarbamoiloxipropano

Se trató 1,3-dibenciloxi-2-metilpropano-2-ol (1 g) con trietilamina (1 mota) e isocianato de etilo (0,5 g), y se dejó reposar durante la noche. El producto se aisló en forma de aceite blanco, por cromatografía sobre gel de sílice, usando cloruro de metileno/éter (19/1) como disolvente.

Calculado para  $C_{21}H_{27}ON$ : C 70,6; H 7,6; N 3,9%

Hallado: C 71,6; H 7,6; N 3,9%

EJEMPLO 3 - 1,2,3-tribenciloxi-2-metilpropano

Se trató 1-benciloximetil-1-metiletano-1,2-diol (2 g) en dimetilformamida (25 ml) con un ligero exceso de hidruro sódico (0,6 g), a temperatura ambiente, durante 1 h, y luego a 90°C durante 15 minutos. Luego se trató el producto con cloruro de bencilo (4 g), y se aisló 1,2,3-tribenciloxi-2-metilpropano por evaporación del disolvente seguida por cromatografía sobre gel

25  
4-2-75.

de sílice, eluido con cloruro de metileno/éter 9/1. El producto deseado era un aceite incoloro cuya estructura se confirmó por r.m.n.

Calculado para  $C_{25}H_{28}O_3$ : C 78,9; H 7,5%

5 Hallado: C 80,6; H 7,6%

EJEMPLO 4 - 1-(2,6-diclorobenciloxi)-3-benciloxi-2-etilpropan-2-ol

10 Se trató 1-(2,6-diclorobenciloximetil)-1-metilmetano-1,2-diol (14 g) en dimetilformamida (80 ml) con hidruro sódico (1,3 g), a temperatura ambiente, y se agitó durante 12 h. Luego se añadió cloruro de bencilo (8 g), y la mezcla de reacción se agitó durante otras 4 h. Después se evaporó el disolvente y se aisló 15 1-(2,6-diclorobenciloxi)-3-benciloxi-2-etilpropan-2-ol en forma de aceite incoloro, por cromatografía sobre gel de sílice eluido con cloruro de metileno/éter 9/1. La estructura se confirmó por técnicas de r.m.n.

Calculado para  $C_{19}H_{22}O_3Cl_2$ : C 61,8; H 6,0; Cl 19,2%

Hallado: C 61,7; H 6,3; Cl 20,4%

20 EJEMPLO 5 - 1-metoxi-3-benciloxi-2-metilpropan-2-ol

Se agitaron juntos 1-(benciloximetil)-1-metiletano-1,2-diol (10 g) e hidruro sódico (1,2 g) en dimetilformamida (50 ml) durante 12 h; luego se trató la mezcla de reacción con yoduro de metilo (7,1 g), y se agitó de nuevo durante 4 h. Después se separó

25  
4-2-75.

el producto de reacción a 100°C/1 mm, y el residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice, eluido con cloruro de metileno/éter 9/1, dando una pequeña cantidad primera de 1,2-dimetoxi-2-metil-3-benciloxipropano, y luego 11 g de 1-metoxi-3-benciloxi-2-metilpropano-2-ol, en forma de aceite incoloro. La estructura se confirmó por técnicas de r.m.n.

Calculado para  $C_{12}H_{18}O_3$ : C 68,5%; H 8,6%

Hallado: C 68,2%; H 8,5%

10 EJEMPLO 6 - 1,2-dimetoxi-2-metil-3-benciloxipropano

Se empleó el método del Ejemplo V, pero se emplearon un ligero exceso de hidruro sódico (2,4 g) y luego yoduro de metilo (15 g). Se aisló 1,2-dimetoxi-2-metil-3-benciloxipropano (9,6 g) como producción principal, en forma de aceite incoloro. La estructura se confirmó por técnicas de r.m.n.

Calculado para  $C_{13}H_{20}O_3$ : C 69,6; H 9,3%

Hallado: C 69,3; H 9,2%

20 EJEMPLO 7 - 3-metoxi-2-metil-2-benciloxipropan-1-ol

Se trató 2-benciloxi-2-metilpropan-1,3-diol (5 g) con hidruro sódico (1 g) en dimetilformamida (30 ml), a temperatura ambiente, durante 12 h, y el producto se trató con yoduro de metilo (5 g) y se agitó durante otras 4 horas. Se arrastró el disolvente de la mezcla de reacción, y luego se purificó esta por cromatografía

25  
4-2-75.

fía sobre gel de sílice, con cloruro de metileno/éter 4/1. El producto es un aceite incoloro. La estructura se confirmó por técnicas de r.m.n.

Calculado para  $C_{12}H_{18}O_3$ : C 68,5; H 8,6%

5 Hallado: C 68,7; H 8,8%

EJEMPLOS 8-34

10 Siguiendo métodos análogos a los usados en los ejemplos anteriores para la preparación de los derivados de 2-alcohol-glicerina, se prepararon, exponiéndose las características físicas y los análisis en la siguiente tabla:

4-2-75.

TABLA I

| Ejemplo no | Compuesto  | Punto de ebullición, °C/mm Hg | Análisis   |
|------------|--|-------------------------------|--|
| 8          | 1,3-dibenciloxi-2-metil-2-metoxipropano                                  | 134-5/0,35                    | Calculado para $C_{19}H_{24}O_3$ : C 76,0; H 8,0%<br>Hallado : C 75,1; H 8,2%                    |
| 9          | 1-benciloxi-3-(2,6-diclorobenciloxi)-2-etil-2-N-fenilcarbamoiloxipropano | 165/0,1                       | Calculado para $C_{26}H_{27}Cl_2NO_4$ : C 63,9; H 5,6; N 2,9%<br>Hallado : C 65,2; H 5,9; N 2,7% |
| 10         | 1-benciloxi-3-(2,6-diclorobenciloxi)-2-etil-2-N-metilcarbamoiloxipropano | 142-4/0,4                     | Calculado para $C_{21}H_{25}Cl_2NO_4$ : C 59,2; H 5,9; N 3,3%<br>Hallado : C 58,7; H 6,0; N 3,3% |
| 11         | 1,2-dimetoxi-2-metil-3-(2-clorobenciloxi)propano                         | 86-7/0,5                      | Calculado para $C_{13}H_{19}ClO_3$ : C 60,4; H 7,4%<br>Hallado : C 59,8; H 7,4%                  |
| 12         | 1-metoxi-3-N-metilcarbamoiloxi-2-metil-2-benciloxipropano                | 92-4/0,4                      | Calculado para $C_{14}H_{21}NO_4$ : C 62,9; H 7,9; N 5,2%<br>Hallado : C 62,7; H 7,9; N 5,0%     |
| 13         | 1,2-dimetoxi-2-metil-3-(2-metilbenciloxi)propano                         | 75-7/0,25                     | Calculado para $C_{14}H_{22}O_3$ : C 70,5; H 9,3%<br>Hallado : C 71,0; H 9,4%                    |

TABLA I (cont.)

| Ejemplario | Compuesto   | Punto de ebullición, °C/mm Hg | Análisis  |
|------------|---|-------------------------------|---|
| 14         | 1-metoxi-2-metil-3-(2-metilbenciloxi)propan-2-ol                      | 90/0,7                        | Calculado para C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> : C 69,6; H 9,0%<br>Hallado : C 69,2; H 9,0%                |
| 15         | 1,2-dimetoxi-2-etil-3-benciloxipropano                                | 80-82/0,5                     | Calculado para C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> : C 70,6; H 9,3%<br>Hallado : C 70,4; H 9,2%                |
| 16         | 1,3-dimetoxi-2-metil-3-benciloxipropano                               | 74/0,4                        | Calculado para C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> : C 71,2; H 8,5%<br>Hallado : C 70,0; H 8,4%                |
| 17         | 1,2-dietoxi-2-metil-3-benciloxipropano                                | 98/0,4                        | Calculado para C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> : C 71,4; H 9,6%<br>Hallado : C 71,8; H 9,8%                |
| 18         | 1-etoxi-2-metil-3-benciloxipropan-2-ol                                | 102/0,5                       | Calculado para C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> : C 69,6; H 9,0%<br>Hallado : C 69,5; H 9,1%                |
| 19         | 2-acetiloxi-2-etil-1-metoxi-3-benciloxipropano                        | 86-87/0,4                     | Calculado para C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> : C 67,6; H 8,3%<br>Hallado : C 67,7; H 8,5%                |
| 20         | 1-aliloxi-2-metil-3-benciloxipropan-2-ol                              | 85/0,6                        | Calculado para C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> : C 71,2; H 8,5%<br>Hallado : C 70,5; H 8,5%                |
| 21         | 1-metoxi-2-metil-2-metilamino-carboniloxi-3-(2-metilbenciloxi)propano | 90/0,4                        | Calculado para C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> : C 64,0; H 8,2; N 5,0%<br>Hallado : C 63,7; H 8,0; N 5,4% |

TABLA I (cont.)

| Ejemplong | Compuesto   | Punto de ebullición, °C/mm Hg | Análisis   |
|-----------|---|-------------------------------|--|
| 22        | 1,2-dimetoxi-2-etil-3-(2,6-diclorobenciloxi)propano | 87/0,2                        | Calculado para C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> : C 54,7; H 6,6%<br>Hallado : C 57,5; H 6,8% |
| 23        | 2-metil-1-propil-3-benciloxipropan-2-ol             | 109-111/0,4                   | Calculado para C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> : C 71,4; H 9,6%<br>Hallado : C 72,6; H 9,9%                 |
| 24        | 2-etil-1,2-dimetoxi-3-(2-fluorobenciloxi)propano    | 83/0,5                        | Calculado para C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> F: C 65,6; H 8,3%<br>Hallado : C 66,5; H 8,4%                |
| 25        | 2-etil-1,2-dimetoxi-3-(4-fluorobenciloxi)propano    | 86-88/0,5                     | Calculado para C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> F: C 65,6; H 8,3%<br>Hallado : C 66,5; H 8,4%                |
| 26        | 2-etil-1-metoxi-3-(2-fluorobenciloxi)propan-2-ol    | 90-91/0,35                    | Calculado para C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> F: C 64,4; H 7,9%<br>Hallado : C 64,4; H 8,1%                |
| 27        | 2-etil-1-metoxi-3-(4-fluorobenciloxi)propan-2-ol    | 87/0,5                        | Calculado para C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> F: C 64,4; H 7,9%<br>Hallado : C 65,5; H 8,2%                |

TABLA I (cont.)

| Ejem<br>plo<br>no | Compuesto   | Punto de<br>ebullición,<br>9C/mm Hg | Análisis  |
|-------------------|---|-------------------------------------|---|
| 28                | 1,2-dimetoxi-2-etil-3-(2-<br>-clorobenciloxi)propano        | 86/0,3                              | Calculado para C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> F : C 61,6; H 7,8%<br>Hallado : C 62,0; H 7,7%      |
| 29                | 2-etil-1-metoxi-3-(2-clo<br>robenciloxi)propan-2-ol         | 91-92/0,45                          | Calculado para C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> OCl : C 60,4; H 7,4; Cl 13,7%<br>Hallado : C 60,3; H 7,3; Cl 13,8% |
| 30                | 2-etil-1,2-dimetoxi-3-(2-<br>-metilbenciloxi)propano        | 78/0,2                              | Calculado para C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> : C 71,4; H 9,6%<br>Hallado : C 71,6; H 9,7%        |
| 31                | 2-etil-1-metoxi-3-(2-me-<br>tilbenciloxi)propan-2-ol        | 84/0,25                             | Calculado para C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> : C 70,5; H 9,3%<br>Hallado : C 71,1; H 9,4%        |
| 32                | 2-metil-1-metoxi-3-benci<br>loxi-propan-2-ol                | 90-91/0,6                           | Calculado para C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> F : C 63,4; H 7,5%<br>Hallado : C 62,8; H 7,4%      |
| 33                | 1-metoxi-2-propil-3-(2-<br>fluorobenciloxi)propan-<br>-2-ol | 84/0,5                              | Calculado para C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> F : C 65,6; H 8,3%<br>Hallado : C 65,7; H 8,5%      |
| 34                | 2-metil-2-metoxi-3-(2-me<br>tilbenciloxi)propan-1-ol        | 88-90/0,5                           | Calculado para C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> : C 69,6; H 9,0%<br>Hallado : C 69,5; H 8,9%        |

EJEMPLO 35 - Actividad herbicida

Para evaluar su actividad herbicida, los compuestos de la invención se ensayaron usando como gama representativa de plantas:

5                   maíz, Zea mays (Mz); arroz, Oryza sativa (A); hierba de granja, Echinochloa crusgalli (HG); guisante, Pisum sativum (G); linaza, Linum usitatissimum (L); mostaza, Sinapis alba (M); y remolacha azucarera, Beta vulgaris (RA).

10                   Los ensayos caen en dos categorías, antes del brote y después del brote. Los ensayos antes del brote implicaban pulverizar una formulación líquida del compuesto sobre el terreno en el que se habían sembrado recientemente las semillas de las especies de  
15                   planta antes mencionadas. Los ensayos después del brote implicaban dos tipos de ensayo, a saber, ensayos de empapamiento del terreno y de pulverización sobre hojas. En los ensayos de empapamiento del terreno, el terreno en el que se cultivaban brotes de plantas de las  
20                   anteriores especies fue empapado con una formulación líquida que contenía un compuesto de la invención, y en los ensayos de pulverización sobre hojas los brotes de plantas fueron sometidos a pulverización de tal formulación.

25                   El terreno usado en los ensayos era una  
4-2-75.

mezcla de compuesto de John Innes modificado, esterilizado con vapor de agua, en el que la mitad de la turba, en volumen suelto, había sido reemplazada por vermiculita.

5

Las formulaciones usadas en los ensayos se prepararon diluyendo con agua soluciones de los compuestos en acetona que contenían 0,4% en peso de condensado de alcoholfenol/óxido de etileno, disponible bajo la marca registrada Triton X-155. En los ensayos de pulverización del terreno y pulverización de hojas, las soluciones en acetona fueron diluidas con un volumen igual de agua, y las formulaciones resultantes se aplicaron a dos niveles de dosificación correspondientes a 10 y 1 kilogramos de material activo por hectárea, respectivamente, en un volumen equivalente a 400 litros por hectárea. En los ensayos de empapamiento del terreno, un volumen de la solución en acetona se diluyó a 155 volúmenes con agua, y la formulación resultante se aplicó a un nivel de dosificación equivalente a 10 kilogramos de material activo por hectárea, en un volumen equivalente a aproximadamente 3.000 litros por hectárea.

10

15

20

Se usaron como controles terreno sembrado sin tratar, en los ensayos antes del brote, y terreno sin tratar que tenía brotes de plantas, en los ensa

25

4-2-75.

yos después del brote.

Los efectos herbicidas de los compuestos se determinaron visualmente siete días después de pulverizar el follaje y empapar el terreno, y once días después de pulverizar sobre el terreno, y se registraron según una escala de 0-9. La clasificación 0 indica ningún efecto sobre las plantas tratadas, la clasificación 2 indica una reducción del peso en fresco de tallo y hoja de las plantas de aproximadamente 25%, la clasificación 5 indica una reducción de aproximadamente 55%, la clasificación 9 indica una reducción del 95%, etc.

Los resultados de los ensayos se exponen a continuación.

4-2-75.

TABLA II

| Compuesto bajo ensayo (Ejemplo no) | Dosis kg/Ha | Después del brote (plantas) |   |    |                               |   |   | Antes del brote (semillas) |   |    |                                |    |   |   |   |    |   |   |   |   |   |   |   |   |
|------------------------------------|-------------|-----------------------------|---|----|-------------------------------|---|---|----------------------------|---|----|--------------------------------|----|---|---|---|----|---|---|---|---|---|---|---|---|
|                                    |             | Empapamiento del terreno    |   |    | Pulverización sobre las hojas |   |   | no                         |   |    | Pulverización sobre el terreno |    |   |   |   |    |   |   |   |   |   |   |   |   |
|                                    |             | Mz                          | A | HG | G                             | L | M | RA                         | T | Mz | A                              | HG | G | L | M | RA | T |   |   |   |   |   |   |   |
| 4                                  | 5           | 2                           | 0 | 6  | 0                             | 3 | 0 | 0                          | 7 | 1  | 7                              | 4  | 6 | 5 | 6 | 3  | 0 | 2 | 9 | 1 | 0 | 2 | 2 |   |
|                                    | 1           |                             |   |    |                               |   |   |                            | 1 | 0  | 5                              | 1  | 3 | 2 | 3 | 1  |   | 0 | 0 | 9 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5                                  | 5           | 5                           | 3 | 5  | 6                             | 4 | 0 | 2                          | 1 | 1  | 3                              | 4  | 2 | 4 | 0 | 2  |   | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
|                                    | 1           |                             |   |    |                               |   |   |                            | 0 | 0  | 0                              | 0  | 1 | 0 | 0 | 0  |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 6                                  | 5           | 6                           | 7 | 8  | 3                             | 6 | 0 | 3                          | 1 | 2  | 6                              | 1  | 5 | 3 | 3 | 0  |   | 5 | 9 | 9 | 8 | 7 | 5 | 4 |
|                                    | 1           |                             |   |    |                               |   |   |                            |   |    |                                |    |   |   |   |    |   | 1 | 6 | 8 | 1 | 2 | 1 | 0 |
| 8                                  | 5           | 6                           | 4 | 7  | 1                             | 3 | 0 | 0                          | 3 | 3  | 8                              | 4  | 6 | 5 | 5 | 6  |   | 5 | 5 | 9 | 0 | 6 | 3 | 0 |
|                                    | 1           |                             |   |    |                               |   |   |                            | 0 | 0  | 6                              | 0  | 2 | 2 | 0 | 0  |   | 1 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 11                                 | 10          | 6                           | 4 | 6  | 2                             | 2 | 0 | 0                          | 4 | 2  | 7                              | 6  | 5 | 8 | 7 | 7  |   | 7 | 9 | 9 | 9 | 7 | 3 | 2 |
|                                    | 1           |                             |   |    |                               |   |   |                            | 0 | 0  | 4                              | 0  | 0 | 0 | 0 | 0  |   | 1 | 6 | 9 | 7 | 2 | 1 | 0 |
| 13                                 | 10          | 6                           | 5 | 6  | 5                             | 3 | 0 | 0                          | 6 | 3  | 6                              | 6  | 3 | 4 | 4 | 6  |   | 8 | 9 | 9 | 9 | 6 | 6 | 1 |
|                                    | 1           |                             |   |    |                               |   |   |                            | 0 | 0  | 5                              | 2  | 0 | 0 | 0 | 0  |   | 3 | 7 | 9 | 7 | 5 | 2 | 0 |
| 14                                 | 10          | 5                           | 4 | 6  | 4                             | 0 | 0 | 0                          | 4 | 2  | 4                              | 2  | 6 | 4 | 4 | 3  |   | 7 | 7 | 9 | 8 | 5 | 1 | 1 |
|                                    | 1           |                             |   |    |                               |   |   |                            | 0 | 0  | 0                              | 0  | 0 | 0 | 0 | 0  |   | 0 | 2 | 7 | 6 | 2 | 0 | 0 |

TABLA II (cont.)

| Compuesto<br>bajo ensa-<br>yo (Ejem-<br>plo n°) | Dosis<br>kg/Ha | Después del brote (plantas)   |   |                                  |   |   | Antes del brote (semillas)             |    |                                     |    |   |    |   |   |   |    |   |   |   |   |   |   |   |   |
|---|----------------|-------------------------------|---|----------------------------------|---|---|--|----|-------------------------------------|----|---|----|---|---|---|----|---|---|---|---|---|---|---|---|
|   |                | Empapamiento del te-<br>rreno |   | Pulverización sobre<br>las hojas |   |   | Pulverización sobre<br>el terre-<br>no |    | Pulverización sobre el terre-<br>no |    |   |    |   |   |   |    |   |   |   |   |   |   |   |   |
|   |                | Mz                            | A | HG                               | G | L | M                                      | RA | T                                   | Mz | A | HG | G | L | M | RA | T |   |   |   |   |   |   |   |
| 15  | 10             | 7                             | 6 | 7                                | 4 | 3 | 0                                      | 1  | 0                                   | 6  | 2 | 7  | 4 | 5 | 4 | 2  | 2 | 8 | 9 | 9 | 9 | 7 | 5 | 1 |
|   | 1              |                               |   |                                  |   |   |  |    |                                     | 1  | 0 | 6  | 0 | 0 | 0 | 0  | 0 | 0 | 0 | 4 | 9 | 7 | 2 | 0 |
| 17  | 10             | 7                             | 6 | 6                                | 0 | 0 | 0                                      | 0  | 0                                   | 4  | 2 | 5  | 4 | 3 | 3 | 0  | 1 | 8 | 9 | 9 | 6 | 4 | 1 | 0 |
|   | 1              |                               |   |                                  |   |   |  |    |                                     |    |   |    |   |   |   |    |   | 1 | 3 | 9 | 2 | 1 | 0 | 0 |

1975

- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimientos para preparar derivados de 2-alcohol-glicerina que tienen la fórmula general:



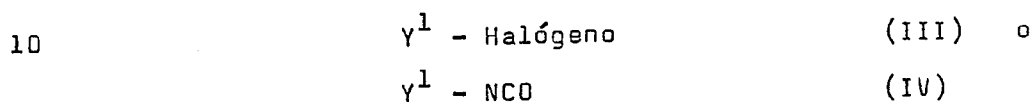
15 donde R representa un grupo alcohol, y X, Y y Z, cada uno individualmente, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alcohol, alqueno, aralcohol, acilo o carbamoilo opcionalmente sustituido, siempre que (a) al menos uno de X, Y y Z sea un grupo aralcohol, y (b) cuando uno de X, Y y Z represente un átomo de hidrógeno o un grupo acilo, los otros dos no lo representen, que comprende hacer reaccionar un compuesto mono- o dihidroxílico de fórmula:

20

25



5        donde R es un grupo alcoholilo, y uno o dos de los grupos P, Q y S es/son un grupo aralcoholilo, y el o los dos grupo(s) restante(s) es/son átomo(s) de hidrógeno, con uno o más compuestos de fórmula:



donde Y<sup>1</sup> es un grupo alcoholilo, alquenilo o aralcoholilo opcionalmente sustituido.

15        2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II con uno o más compuestos de fórmula III o fórmula IV para obtener un compuesto de fórmula I en donde R representa un grupo alcoholilo o alcarilo de 1-6 átomos de carbono; y

20        X, Y y Z, cada uno individualmente, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholilo o alquenilo que contenga hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alcoholilo sustituido con un grupo alcoholil- o aril-aminocarbonilo, o un grupo aralcoholilo opcionalmente sustituido con uno o más

25        átomos de cloro, flúor o bromo, y/o uno o más grupos al

cohilo que contengan 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo alcanoílo o aroílo, o un grupo carbamoílo de fórmula ABNCO, donde A y B, cada uno individualmente, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo o arílo; siempre que (a) al menos uno de X, Y y Z sea un grupo aralcoholo, y (b) cuando uno de X, Y y Z sea un átomo de hidrógeno o un grupo alcanoílo o aroílo, los otros dos no lo sean.

3a.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II con uno o más compuestos de fórmula III o fórmula IV para obtener un compuesto de fórmula I en donde R representa un grupo alcoholo o alquenilo de 1-6 átomos de carbono, y X, Y y Z, cada uno individualmente, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo que contenga 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo bencilo que esté opcionalmente sustituido con uno o más átomos de cloro y/o flúor y/o grupos alcoholo 1-4 C, o un grupo alcanoílo de hasta 4 átomos de carbono, o un grupo carbamoílo de fórmula ABNCO, donde A y B, cada uno individualmente, representan hidrógeno o un grupo alcoholo 1-4 C o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; siempre que (a) al menos uno de X, Y y Z sea un grupo bencilo opcionalmente sustituido, y (b) cuando uno de X, Y y Z sea un átomo de hidrógeno o un grupo alcanoílo, los otros dos no lo sean.

4a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 3a, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II en forma de una sal de metal alcalino con uno o más compuestos de fórmula III o fórmula IV.

5

5a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 4a, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II o su sal de metal alcalino con un compuesto de fórmula III en presencia de un disolvente orgánico tal como dimetilformamida.

10

6a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 4a, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II o su sal de metal alcalino con un compuesto de fórmula IV en presencia de una base orgánica tal como trietilamina.

15

7a.- Procedimiento para preparar derivados de 2-alcohol-glicerina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

20

25

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

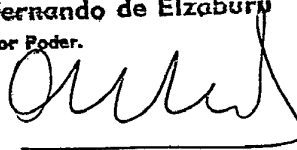
Madrid,

16. SET. 1970

P.A.

5

**Fernando de Elzaburu**  
**Por Poder.**



10

15

20

25

- 30 -

4-2-75. FMM.