

223



P.- 61.133

K 1318 SPA

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. ² : <u>CO7C/A01N</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA
por VEINTE años

A nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

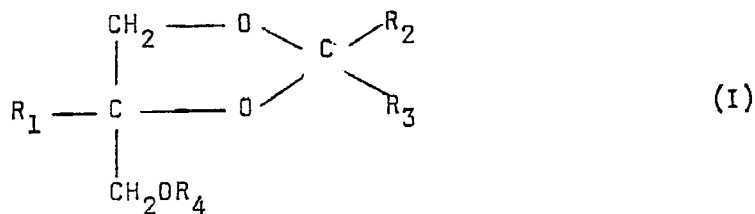
por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE ETER 2-FLUORO
BENCILICO"

441149

22 SEP 1975

La presente invención se refiere a derivados de éter 2-fluorobencílico que tienen interés como herbicidas selectivos.

5 La presente invención proporciona derivados de éter 2-fluorobencílico que tienen la siguiente fórmula:



10

donde R_1 y R_2 representan, cada uno individualmente, un grupo alcohol; R_3 representa un átomo de hidrógeno, un alcohol, carboxilo, alcóxicarbonilo o un grupo de fórmula $-\text{CONR}_5\text{R}_6$,
 15 donde R_5 y R_6 , cada uno individualmente, representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcohol o arilo opcionalmente sustituidos, o un grupo N-alcoholcarbamoilo o N-arilcarbamoilo opcionalmente sustituidos, o R_2 y R_3 juntos representan un grupo polimetileno; y R_4 representa un grupo 2-fluorobencilo.

20

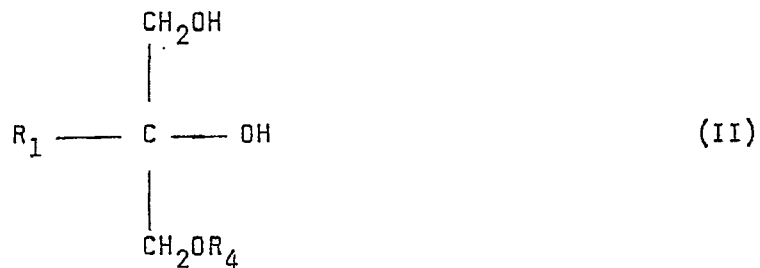
Los compuestos preferidos según la invención son aquellos de fórmula (I) en los que R_1 y R_2 , cada uno individualmente, representan un grupo alcohol de 1-6 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo o propilo; R_3 representa un grupo alcohol de 1-6 átomos de carbono, por ejemplo metilo, un grupo carboxilo, un grupo alcóxicarbonilo de hasta
 25



6 átomos de carbono, por ejemplo etoxicarbonilo, o un grupo de fórmula $-CONR_5R_6$ (en la que R_5 es un átomo de hidrógeno, R_6 es un átomo de hidrógeno, un grupo alcohilo de 1-6 átomos de carbono, p.ej. metilo o butilo, un grupo fenilo, un grupo halofenilo, p.ej. clorofenilo o fluorofenilo, un grupo alcohilfenilo, p.ej. metilfenilo, un grupo alcoxifenilo, p.ej. metoxifenilo, un grupo carbamoilo, un grupo carbamoilo sustituido con alcohilo, p.ej. N-butil-aminocarbonilo, un grupo carbamoilo sustituido con arilo, p.ej. N-fenilaminocarbonilo, N-clorofenilaminocarbonilo y N-alcohilfenilaminocarbonilo); o R_2 y R_3 pueden representar juntos un grupo polimetileno de hasta 5 átomos de carbono, p.ej. un grupo pentametileno; y R_4 representa un grupo 2-fluorobencilo.

Se apreciará que los derivados de éter 2-fluorobencílico según la invención pueden presentar isomería geométrica y/u óptica. Los isómeros individuales, junto con las mezclas de los mismos, están incluidos en el ámbito de la invención. También se apreciará que ciertos isómeros de los derivados de 2-fluorobencilo de la invención tendrán más actividad que los otros, y que puede ser deseable efectuar la separación del componente más activo.

La invención proporciona también un procedimiento para preparar compuestos de fórmula (I), que comprende hacer reaccionar un diol de fórmula:



5

con un compuesto de cetona de fórmula:



10 (donde X es un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo, carboxilo o alcóxicarbonilo, o R₂ y X representan juntos un grupo polimetileno), en presencia de un ácido, adecuadamente un ácido inorgánico tal como cloruro de hidrógeno o un ácido arilsulfónico tal como ácido p-toluensulfónico, y adicionalmente, si se han de preparar compuestos de fórmula (I) en los que R₃ sea un grupo -CONHR₅R₆ (donde R₅ y R₆ tienen el significado antes especificado), hacer reaccionar el compuesto resultante de fórmula (I) (en el que R₃ es un grupo carboxilo o alcóxicarbonilo) con amoníaco o con la amina primaria o secundaria apropiada, o con amoníaco seguido por el isocianato apropiado.

15

20

25 En la reacción del compuesto (II) con el compuesto (III), la reacción se efectúa preferiblemente en un disolvente aromático, por ejemplo benceno o tolueno. Alternativamente, en la reacción del compuesto (II) con un ácido alfa-



ceto carboxílico de fórmula (III), el catalizador puede ser eterato de trifluoruro de boro, en ausencia de disolvente.

Los compuestos según la invención han presentado una selectividad útil en cosechas de cereales (especialmente trigo), y también en cosechas de haba de soja. Una característica desusada de esta clase de compuestos es su capacidad para reprimir el alopecuro (Alopecurus mysosuroides), así como malas hierbas de hoja ancha anuales, incluyendo las Stellaria, Veronica, Matricaria y Papaver. Por tanto, la invención incluye composiciones herbicidas que comprenden un soporte y/o agente tensioactivo, y como ingrediente activo al menos un derivado de éter 2-fluorobencílico según la invención. La invención incluye también un método para combatir malas hierbas en un lugar, que comprende aplicar al lugar una cantidad eficaz como herbicida de un derivado de éter 2-fluorobencílico, o una composición que contiene tal compuesto.

El término "soporte", 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 se formula el compuesto activo para facilitar su aplicación a la planta, semilla, terreno u otro objeto a tratar, o su almacenamiento, transporte o manipulación. El soporte puede ser un sólido o un líquido. Se puede usar como soporte cualquiera de los materiales usualmente aplicados en la formulación

22
26-8-75



de pesticidas, herbicidas o fungicidas.

Son soportes sólidos adecuados las arcillas y silicatos naturales y sintéticos, por ejemplo sílices naturales tal como tierra de diatomeas; silicatos de magnesio, por ejemplo talcos; silicatos de magnesio y aluminio, por ejemplo attapulgitas y vermiculitas; silicatos de aluminio, por ejemplo caolinitas, montmorillonitas y micas; carbonatos cálcicos; sulfato cálcico; óxidos de silicio hidratados sintéticos y silicatos cálcicos o de aluminio sintéticos; elementos, por ejemplo carbono y azufre; resinas naturales y sintéticas, por ejemplo resinas de cumarona, poli (cloruro de vinilo) y polímeros y copolímeros de estireno; policloro fenoles sólidos; asfalto; ceras, por ejemplo cera de abejas, cera de parafina y ceras minerales cloradas; y abonos sólidos, por ejemplo superfosfatos.

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

22 SET



El agente tensioactivo puede ser un agente emul-
gente o un agente dispersante o un agente humectante; puede
ser no iónico o iónico. Se puede usar cualquiera de los agen-
tes tensioactivos usualmente aplicados en la formulación de
5 pesticidas, herbicidas o fungicidas. Son ejemplos de agentes
tensioactivos adecuados las sales sódicas o cálcicas de po-
liácidos 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,
10 con óxido de etileno y/u óxido de propileno; ésteres de áci-
do graso con glicerina, sorbitán, sacarosa o pentaeritrita;
condensados de estos con óxido de etileno y/u óxido de pro-
pileno; productos de condensación de alcoholes grasos o alco-
hil-fenoles, por ejemplo *p*-octilfenol o *p*-octilcresol, con
15 óxido de etileno y/u óxido de propileno; sulfatos o sulfona-
tos de estos productos de condensación; sales de metal alcali-
no o alcalinotérreo, preferiblemente sales sódicas, de és-
teres de ácido sulfúrico y sulfónico que contienen al menos
10 átomos de carbono en la molécula, por ejemplo laurilsul-
20 fato sódico, alcoholo secundario-sulfatos sódicos, sales só-
dicas de aceite de ricino sulfonado, y alcoholaril-sulfonatos
sódicos tales como dodecibencenosulfonato sódico; y políme-
ros de óxido de etileno y copolímeros de óxido de etileno y
óxido de propileno.

25 Las composiciones de la invención se pueden for-



mular como polvos humectables, polvos finos, gránulos, soluciones, concentrados emulsificables, emulsiones, concentrados de suspensión y aerosoles. Los polvos humectables se componen usualmente de manera que contengan 25, 50 o 75% en peso de compuesto tóxico, y usualmente contienen además de soporte sólido 3-10% de en peso de un agente dispersante, y si es necesario 0-10% en peso de estabilizador (es) y/u otros 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 humectable, pero sin dispersante, y se diluyen en el campo con más soporte sólido, para dar una composición que usualmente contiene 0,5-10% en peso de compuesto tóxico. Los gránulos se preparan usualmente para que tengan un tamaño entre 1,676 y 0,152 mm, y se pueden manufacturar por técnicas de aglomeración o impregnación. En general, los gránulos contendrán 0,5-25% en peso de compuesto tóxico y 0-10% en peso de aditivos tales como estabilizadores, modificadores para desprendimiento lento y agentes adhesivos. Los concentrados emulsificables contienen usualmente, además del disolvente y, cuando sea necesario, codisolvente, 10-50% en peso/volumen de compuesto tóxico, 2-20% en peso/volumen de emulgentes y 0-20% en peso/volumen de aditivos apropiados, tales como estabilizadores, agentes de penetración e inhibidores de corrosión. Los concentrados de suspensión se componen de manera que se



1975

5 obtenga un producto estable, que no sedimente y que pueda fluír, y usualmente contienen 10-75% en peso de compuesto 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 soporte, agua o un líquido orgánico en el que el compuesto tóxico sea sustancialmente insoluble; se pueden disolver en 10 el soporte ciertos sólidos orgánicos o sales inorgánicas, para ayudar a evitar la sedimentación o como agentes anticongelantes del agua.

15 Las dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo las composiciones obtenidas diluyendo un polvo humectable o un concentrado según la invención con agua, también caen dentro del ámbito de la presente invención. Dichas emulsiones pueden ser del tipo de agua en aceite o de aceite en agua, y pueden tener una consistencia espesa, tipo "mayonesa".

20 Las composiciones de la invención pueden contener también otros ingredientes, por ejemplo otros compuestos que posean propiedades pesticidas, herbicidas o fungicidas.

La invención se ilustra más en los ejemplos siguientes.

25 EJEMPLO 1 4-(2-fluorobenciloximetil)-4-etil-2-metil-1,3-dioxalan-2-carboxilato de etilo



Se pasó cloruro de hidrógeno seco a una solución agitada de 3-(2-fluorobenciloxi)-2-etilpropano-1,2-diol (80g) y piruvato de etilo (41 g), y la solución se agitó y mantuvo a 0,5°C durante 3-1/3 horas. La mezcla de reacción se vertió luego en una suspensión de carbonato potásico (50 g) en cloruro de metileno a -10°C. Los sólidos se separaron por filtración, y el filtrado se lavó con solución de carbonato potásico al 5%, seguida por agua, y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Tras eliminación del disolvente, el residuo se destiló fraccionadamente, dando el producto deseado como mezcla de isómeros, p.eb. 145°C a 0,4 mm Hg.

Análisis Calculado para C₁₇H₂₃O₅F: C 62,6; H 7,1
Hallado : C 62,3 H 7,3

EJEMPLO 2 4-(2-fluorobenciloximetil)-4-metil-2-spirociclohexano-1,3-dioxalano

Se calentaron juntos 3-(2-fluorobenciloxi)-2-metilpropano-1,2-diol (2,7 g), ciclohexanona (1,5 g) y ácido p-toluensulfónico (100 mg) en tolueno (25 ml), a la temperatura de reflujo, bajo una trampa Dean y Stark, durante 16 horas. Cuando se hubo recogido la cantidad correcta de agua, el disolvente se eliminó de la mezcla de reacción y el residuo se cromatografió sobre gel de sílice, usando una mezcla 4:1 de cloruro de metileno y éter. El producto deseado se confirmó por espectroscopía de RMN.



Análisis Calculado para $C_{17}H_{23}O_3F$: C 69,4; H 7,9
 Hallado : C 69,7; H 7,9

EJEMPLOS 3 y 4 4-(2-fluorobenciloximetil)-4-etil-2-metil-1,3-dioxalan-2-(N-O-tolil)-carboxamida. Isómeros I y II.

5 Se añadió o-toluidina (1,97 g) a una suspensión agitada de hidruro sódico en sulfóxido de dimetilo, y se continuó la agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla se enfrió hasta 15-20°C, y se añadió gota a gota 4-(2-fluorobenciloximetil)-4-etil-2-metil-1,3-dioxalan-2-carboxi-
 10 lato de etilo (6 g, preparado como en el Ejemplo 1). Se continuó la agitación a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió en hielo machacado, y se sometió a extracción con cloroformo (4 x 25 ml). Los extractos
 15 reunidos se lavaron con ácido clorhídrico 2N, seguido por carbonato potásico y agua. Tras secar sobre sulfato de magnesio anhidro, los extractos secados se cromatografiaron sobre gel de sílice, usando una mezcla 3:1 de éter de petróleo y éter, como eluyente. Las primeras fracciones a eluir de la
 20 columna se recogieron, y se eliminó el disolvente. El residuo se recristalizó en ciclohexano, dando un producto, identificado como isómero (II), p.f. 56-58°C.

Análisis Calculado para $C_{22}H_{26}NO_4F$: C 68,3; H 6,7; N 3,6
 Hallado : C 68,3; H 7,0; N 3,7

25 Se recogieron más fracciones eluidas de la colum



na, y se eliminó el disolvente. El residuo se recristalizó con éter de petróleo, dando un producto identificado como isómero (I), p.f. 42-44°C. El análisis elemental del producto correspondió con el antes obtenido para el isómero (II).

5 EJEMPLO 5 4-(2-fluorobenciloximetil)-4-etil-2-metil-2-(N-fenil-alofanoíl)-1,3-dioxalano

Se trataron a reflujo durante la noche 4-(2-fluorobenciloximetil)-4-etil-2-metil-1,3-dioxalan-2-carboxamida (4 g, preparada haciendo reaccionar el compuesto producido en el Ejemplo 1 con amoniaco concentrado), y fenilisocianato (1,6 g) en tolueno seco (40 ml). Se enfrió la solución y se eliminó el disolvente bajo presión reducida, y el residuo se recristalizó en alcohol etílico, dando el producto deseado en forma de mezcla de isómeros, p.f. 80-85°C.

15 Análisis Calculado para $C_{22}H_{25}N_2O_5F$: C 63,4; H 6,0; N 6,7
Hallado : C 63,5; H 6,1; N 6,6

EJEMPLOS 6-19

20 Siguiendo métodos similares a los dados en los Ejemplos 1-5 se prepararon más compuestos, cuyas características físicas y análisis se exponen en la Tabla 1. Todas las estructuras se confirmaron por técnicas de RMN.



TABLA I

Ejemplo nº	Compuesto	pf, °C	Análisis
6	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2,2-dimetil-1,3-dioxalano	aceite	Calculado para $C_{15}H_{21}O_3F$: C 67,2; H 7,9 Hallado : C 66,9; H 8,1
7	4-(2-fluorobenciloximetil)- 2,2,4-trimetil-1,3-dioxalano	aceite	Calculado para $C_{14}H_{19}O_3F$: C 66,1; H 7,5 Hallado : C 65,8; H 7,5
8	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2-metil-1,3-dioxalan-2- carboxamida Mezcla de isómeros	pf 88-94º	Calculado para $C_{15}H_{20}NO_4F$: C 60,6; H 6,7; N 4,7 Hallado : C 60,4; H 6,7; N 4,5

TABLA I (continuación)

Ejemplo nº	Compuesto	pf, °C	Análisis
9	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2-metil-1,3-dioxalan-2- carboxamida Mezcla de isómeros II	pf 106-108º	Calculado para $C_{15}H_{20}NO_4F$: C 60,6; H 6,7; N 4,7 Hallado : C 60,6; H 6,7; N 4,7
10	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2-metil-2-(N-n-butilalo- fanofl)-1,3-dioxalano	pf 86-88º	Calculado para $C_{20}H_{29}N_2O_5F$: C 60,6; H 7,3; N 7,1 Hallado : C 60,6; H 7,4; N 6,9
11	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2-spirociclohexano-1,3- dioxalano	aceite	Calculado para $C_{18}H_{25}O_3F$: C 70,1; H 8,2 Hallado : C 70,7; H 8,4

223



TABLA I (continuación)

Ejemplo nº	Compuesto	pf, °C	Análisis
12	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2-metil-1,3-dioxalan-2- (N-3-metoxifenil)-carboxamida Isómero II	pf 73-75º	Calculado para C ₂₂ H ₂₆ NO ₅ F : C 65,5; H 6,4; N 3,5 Hallado : C 65,6; H 6,7; N 3,3
13	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2-metil-1,3-dioxalan-2- (N-3-metoxifenil)-carboxamida Isómero I	aceite	Calculado para C ₂₂ H ₂₆ NO ₅ F : C 65,5; H 6,4; N 3,5 Hallado : C 65,6; H 6,7; N 3,3
14	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2-metil-1,3-dioxalan-2- (N-4-fluorofenil)-carboxamida Isómero II	pf 85-87º	Calculado para C ₂₁ H ₂₃ NO ₄ F ₂ : C 64,5; H 5,9; N 3,6 Hallado : C 64,2; H 5,9; N 3,4

22



TABLE I (continuación)

Ejemplo no	Compuesto	pf, °C	Análisis
15	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2-metil-1,3-dioxalan-2- (N-4-fluorofenil)-carboxamida Mezcla de isómeros	aceite	Calculado para $C_{21}H_{23}NO_4F_2$: C 64,5; H 5,9; N 3,6 Hallado : C 64,9; H 5,9; N 3,6
16	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2-metil-2-(N-(3,4-dicloro- rofenil)alofanofil)-1,3-dioxo- lano Isómero II	pf 108-112°	Calculado para $C_{22}H_{23}N_2O_5Cl_2F$: C 54,4; H 4,7; N 5,8 Hallado : C 54,7; H 4,9; N 5,7

22 SET



TABLA I (continuación)

Ejemplo nº	Compuesto	pf, °C	Análisis
17	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2-metil-2-(N-p-tolilalo- fanol)-1,3-dioxalano Isómero I	aceite	Calculado para C ₂₃ H ₂₇ N ₂ O ₅ F : C 64,2; H 6,3; N 6,5 Hallado : C 64,5; H 6,3; N 6,3
18	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- etil-2-metil-2-(N-p-tolilalo- fanol)-1,3-dioxalano Isómero II	aceite	Calculado para C ₂₃ H ₂₇ N ₂ O ₅ F : C 64,2; H 6,3; N 6,5 Hallado : C 64,6; H 6,5; N 6,5
19	4-(2-fluorobenciloximetil)-4- n-propil-2,2-dimetil-1,3-dio- xalano	aceite	Calculado para C ₁₆ H ₂₃ O ₃ F : C 68,1; H 8,2 Hallado : C 67,7; H 8,3



22 SET



EJEMPLO 20 Actividad herbicida

Para evaluar su actividad herbicida, los compuestos de la invención se ensayaron usando como gama representativa de plantas: maíz, Zea mays (M); arroz, Oryza sativa (A);
5 hierba de granja, Echinochloa crusgalli (HG); guisante, Pisum sativum (G); linaza, Linum usitatissimum (L); mostaza, Sinapis alba (Mo); y remolacha azucarera, Beta vulgaris (RA).

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

El terreno usado en los ensayos era una mezcla de compuesto John Innes modificado, esterilizado con vapor de agua, en la que la mitad de la turba, en volumen suelto,
25 había sido reemplazada por vermiculita,

Las formulaciones usadas en los ensayos se prepararon por dilución con agua de soluciones de los compuestos, en acetona, que contenían 0,4% en peso de un condensado de alcoholifenol/óxido de etileno disponible bajo la marca registrada Triton X-155. En los ensayos de pulverización sobre el terreno y pulverización sobre las 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 5 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 hasta 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.

Un terreno sembrado sin tratar, en los ensayos de antes del brote, y un terreno sin tratar que tenía brotes de plantas, en los ensayos de después del brote, fueron usados como testigos.

Los efectos herbicidas de los compuestos se determinaron visualmente siete días tras someter el follaje a pulverización y tras empapar el terreno, y once días tras someter el terreno a pulverización, y se registraron según una escala de 0-9. La clasificación 0 indica ningún efecto sobre

12.2.77

22 SET



5 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 en la Tabla 2.

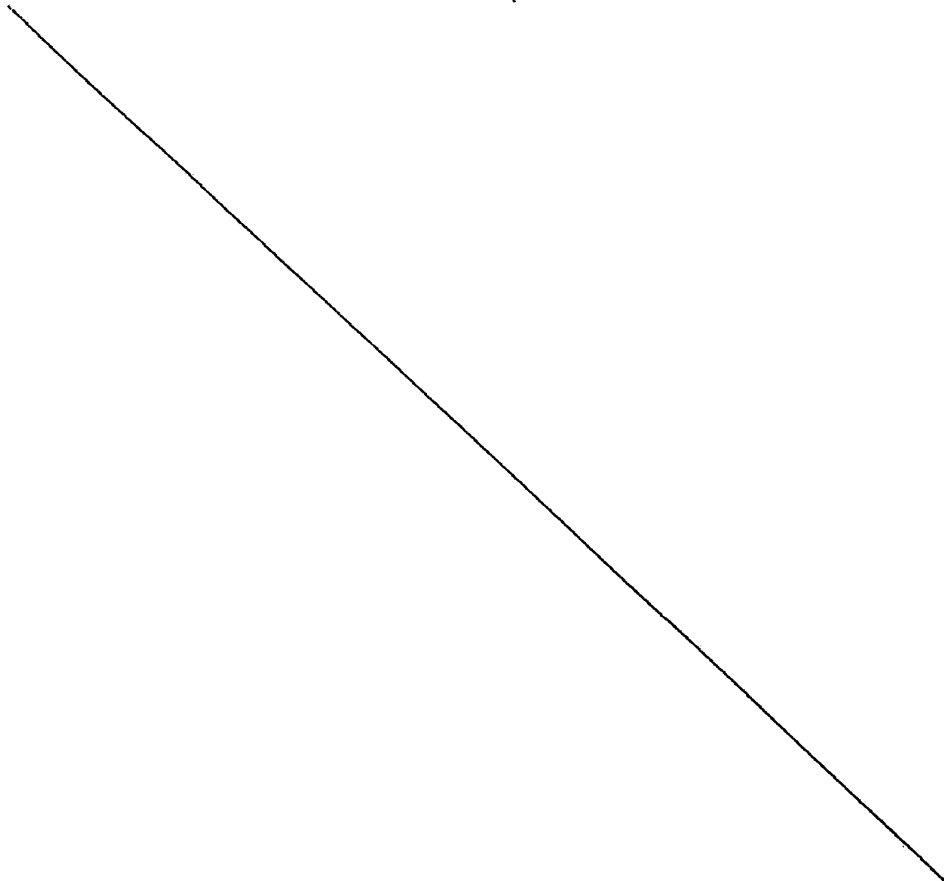


TABLA 2

Ejemplo nº	Después del brote										Antes del brote																												
	Dosis kg/Ha					Empapamiento del terreno					Dosis kg/Ha					Pulverización sobre las hojas					Pulverización sobre el terreno																		
	M	A	HG	G	L	Mo	RA	M	A	HG	G	L	Mo	RA	M	A	HG	G	L	Mo	RA																		
1	10	2	6	6	3	0	0	0	5	6	7	8	6	7	5	4	4	0	6	7	8	9	8	5	7	4	7	8	9	8	5	7	4						
2	10	9	8	9	8	0	0	5	1	3	2	7	3	0	0	2	2	0	6	9	2	2	1	2	8	9	9	5	6	4	3	4	9	9	2	2	0	0	
3	10	7	7	8	6	6	3	0	5	6	3	8	7	7	5	5	5	7	8	9	9	8	7	5	4	7	8	9	9	8	6	4	7	7	9	8	7	5	0
4	10	0	0	0	0	0	0	0	1	3	0	6	5	5	3	6	6	3	0	6	5	5	3	6	3	0	6	1	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	
5	10	6	4	7	3	3	5	4	5	4	0	7	7	7	5	2	2	4	9	8	7	7	2	0	2	4	9	8	7	6	3	2	4	9	7	7	6	3	
6	10	7	7	8	1	6	2	4	5	5	0	6	1	5	3	2	2	9	9	9	9	9	7	4	4	8	9	9	8	6	1	1	8	9	9	8	6	1	1

22 SE



TABLA 2 (continuación)

Ejemplo nº	Después del brote										Antes del brote												
	Empapamiento del terreno					Dosis kg/Ha	Pulverización sobre las hojas					Pulverización sobre el terreno											
	M	A	HG	G	L		Mo	RA	M	A	HG	G	L	Mo	RA	M	A	HG	G	L	Mo	RA	
7	6	5	7	4	7	0	6	5	7	5	6	4	4	1	2	8	9	9	9	9	6	1	8
8	7	6	7	6	5	3	3	1	2	2	4	0	0	0	0	3	4	9	6	4	0	0	
9	7	6	7	6	5	3	0	5	5	4	7	6	7	7	3	9	9	9	9	9	7	7	5
10	7	6	7	6	5	3	0	1	4	3	6	5	5	1	1	5	6	9	9	9	5	4	4
10	7	5	7	6	5	5	2	5	6	2	7	7	6	3	2	8	9	9	9	9	7	7	5
11	9	8	9	0	3	0	6	1	4	0	6	6	3	0	0	7	5	9	9	9	6	6	4
12	7	6	8	6	6	5	4	5	4	1	7	7	7	4	0	6	8	9	8	7	6	3	
								1	7	2	8	7	7	6	4	7	7	9	8	8	7	5	4
									6	0	8	7	7	3	3	7	5	9	7	7	6	4	

22 SET



TABLA 2 (continuación)

Ejemplo nº	Después del prote										Antes del brote													
	Empapamiento del terreno					Dosis kg/Ha	Pulverización sobre las hojas					Pulverización sobre el terreno												
	M	A	HG	G	L		Mo	RA	M	A	HG	G	L	Mo	RA	M	A	HG	G	L	Mo	RA		
13	10	6	5	8	2	3	1	1	5	1	1	0	2	6	5	5	3	2	0	9	5	3	5	2
14	10	7	6	8	6	7	5	3	5	5	7	6	8	7	7	5	2	9	8	9	9	8	7	6
15	10	7	7	8	6	7	4	3	5	1	2	0	8	7	7	3	3	7	8	9	8	8	7	5
16	10	1	0	7	2	0	0	0	5	2	2	0	6	6	7	5	6	0	2	9	1	2	5	9
17	10	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	3	3	6	4	4	0	0	8	0	2	4	0
18	10	7	2	8	2	0	0	1	5	5	3	0	7	6	5	6	4	1	1	9	0	5	3	0
19	10	7	6	7	4	2	2	0	1	1	2	0	8	7	7	5	5	0	0	3	0	0	0	0
									5	6	3	7	3	6	7	5	7	9	9	6	5	0	0	
									1	2	0	4	0	1	0	0	2	7	9	3	4	0	0	



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 23 de Septiembre de 1974, bajo el N^o 41.310/74, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

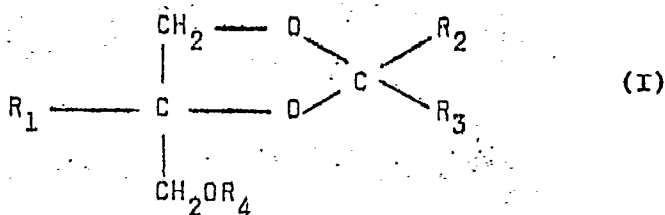
REIVINDICACIONES

10

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:

15

1a.- Procedimientos para preparar derivados de éter 2-fluorobencílico que tienen la siguiente fórmula:

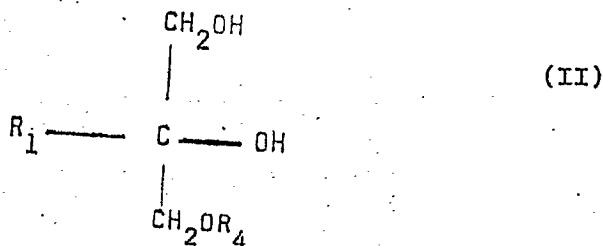


20

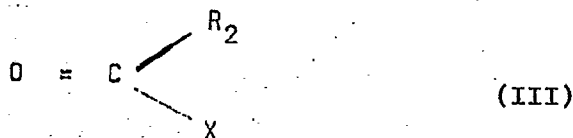
donde R₁ y R₂ representan, cada uno individualmente, un grupo alcohol; R₃ representa un átomo de hidrógeno, un alcohol, carboxilo, alcóxicarbonilo o un grupo de fórmula -CONR₅R₆, donde R₅ y R₆, cada uno individualmente, representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcohol o arilo opcionalmente sus

25
12.2.77

tituidos, o un grupo N-alcoholcarbamoilo o N-arilcarbamoilo opcionalmente sustituidos, o R_2 y R_3 juntos representan un grupo polimetileno; y R_4 representa un grupo 2-fluorobencilo, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un diol de fórmula:



con un compuesto de cetona de fórmula:



(donde X es un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo, carboxilo o alcoxicarbonilo, o R_2 y X representan juntos un grupo polimetileno), en presencia de un ácido, y adicionalmente, si se han de preparar compuestos de fórmula (I) en los que R_3 es un grupo $-\text{CONR}_5\text{R}_6$ (donde R_5 y R_6 tienen el significado antes especificado), hacer reaccionar el compuesto de fórmula (I) resultante (donde R_3 es un grupo carboxilo o alcoxicarbonilo) con amoniaco o con la amina primaria o secundaria apropiada, o con amoniaco seguido por el isocianato apropiado.

25
12.2.77

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, en

el que R_1 y R_2 representan, cada uno individualmente, un grupo alcohilo de 1-6 átomos de carbono; R_3 representa un grupo alcohilo de 1-6 átomos de carbono, un grupo carboxi-
lo, un grupo alcóxicarbonilo de hasta 6 átomos de carbono,
5 o un grupo de fórmula $-\text{CONR}_5\text{R}_6$ (donde R_5 es un átomo de hidrógeno, R_6 es un átomo de hidrógeno, un grupo alcohilo de 1-6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo halofenilo, un grupo alcohilfenilo, un grupo alcóxifenilo, un grupo carbamoilo, un grupo carbamoilo sustituido con alcohilo, un
10 grupo carbamoilo sustituido con arilo); o R_2 y R_3 pueden representar juntos un grupo polimetileno de hasta 5 átomos de carbono; y R_4 representa un grupo 2-fluorobencilo.

3a.- Procedimiento según la reivindicación 1a o 2a, en el que R_1 y R_2 representan, cada uno individualmente, metilo, etilo o propilo; R_3 representa metilo, carboxilo, etoxicarbonilo o un grupo de fórmula $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, donde
15 R_5 es hidrógeno y R_6 es hidrógeno, metilo, butilo, fenilo, clorofenilo, fluorofenilo, metilfenilo, metoxifenilo, carbamoilo, N-butilaminocarbonilo, N-fenilaminocarbonilo, N-clorofenilaminocarbonilo o N-alcohilfenil-aminocarbonilo; o R_2
20 y R_3 representan un grupo pentametileno; y R_4 representa un grupo 2-fluorobencilo.

4a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, en el que la reacción del compuesto de fórmula II con el compuesto de fórmula III se lleva a cabo en el seno de un disolven-
25

12.2.77

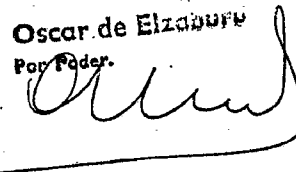
te aromático, por ejemplo benceno o tolueno.

5a.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE ETÉR
2-FLUOROBENCILICO.

5 Tal y como se ha descrito en la memoria que ante-
cede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de veintisiete hojas escritas
a máquina por una sola cara.

10 Madrid, 16.FEB.1977
P.A.

15 Oscar de Elzabure
Por Poder.


15

20

25

12.2.77

\$