



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

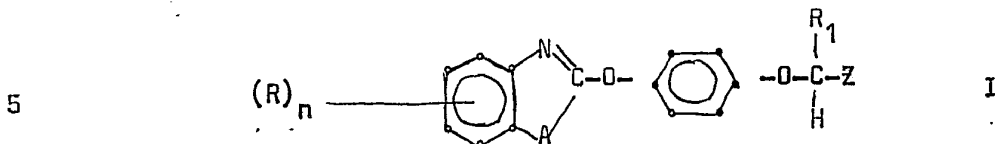
(19) ES	(11) NUMERO 462.095	(10) AI
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 2-Septiembre-1.977	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 26 40 730.7	(32) FECHA 10-9-1.976	(33) PAIS República Federal Alemana
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D // - A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FENILETERES HETEROCICLICOS"		
(71) SOLICITANTE (S) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE D-6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA -		
(72) INVENTOR (ES) 1) Dr. Reinhard Handte      4) Dr. Peter Langelüddeke      rechos a la 2) Dr. Gerhard Hörlein      1) a 4) de nacionalidad      solicitante. 3) Dr. Helmut Köcher      alemana, ham cedido sus de      Ley 25-7-57.		
(73) TITULAR (ES) La misma solicitante		
(74) REPRESENTANTE D. Pablo Agudo Obregón		

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FENILETERES HETEROCICLICOS".

Memoria descriptiva

Objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de fenileteres heterociclicos, de la fórmula general I



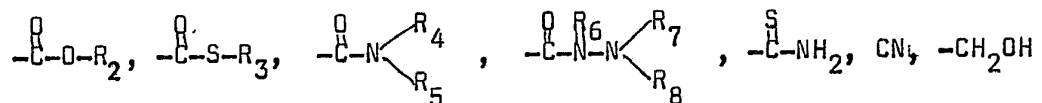
en la que significan

R halógeno,  $CF_3$ ,  $NO_2$ , CN, alquilo-( $C_1-C_4$ ), alcoxi-( $C_1-C_4$ ) o alquiltio-( $C_1-C_4$ ),

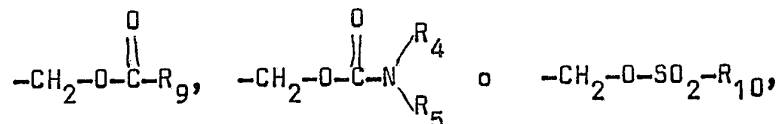
A, O, S, NH, o N-( $C_1-C_4$ )alquilo,

10.  $R_1$  H o alquilo-( $C_1-C_4$ ),

Z un grupo de la fórmula



15



n 0 a 2

$R_2$  H, alquilo-( $C_1-C_{12}$ ), que está substituido eventualmente por

45 la reserva de que  $R_4$  y  $R_5$  no son juntos fenilo, o forman conjuntamente una cadena de metileno con 2, 4 o 5 eslabones, en la que un grupo  $CH_2$  puede estar substituido eventualmente por O, NH o  $N(CH_3)$ ,

$R_6$  significa H o  $CH_3$ ,

50  $R_7$  H,  $CH_3$  o  $C_2H_5$ ,

$R_8$  H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  o fenilo,

$R_9$  alquilo- $(C_1-C_6)$ , que está substituido eventualmente una o tres veces por halógeno, ciclopropilo, alquenilo- $(C_3-C_6)$ , fenilo, alquil-fenilo- $(C_1-C_4)$ , alcoxi-fenilo- $(C_1-C_4)$ , halógenfenilo, trifluorometilfenilo o nitrofenilo así como  $R_{10}$  alquilo- $(C_1-C_4)$  o fenilo, que puede estar substituido también una o dos veces por halógeno,  $CF_3$ ,  $NO_2$  o alquilo- $(C_1-C_4)$ .

60 Los restos alquilo, alquenilo y alquinilo señalados en los restos  $R_1-R_5$ ,  $R_9$  y  $R_{10}$  pueden ser tanto lineales como también ramificados.

Compuestos preferidos de la fórmula general I son aquellos en los que significan:

R halógeno,  $CF_3$ ,  $NO_2$ ,  $CH_3$ , metoxi,

65 A O, S,  $N-CH_3$ ,

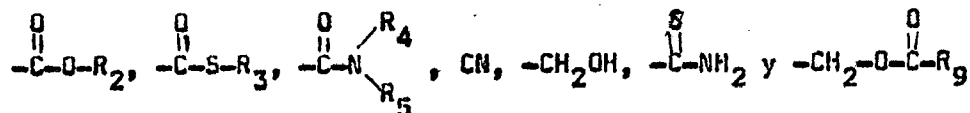
$R_1$  H,  $CH_3$  y

Z tiene los significados señalados.

"Halógeno" equivale preferentemente a flúor, cloro o bromo,

En este caso son especialmente preferidos entre los gru-

70 pos mencionados en relación con Z:

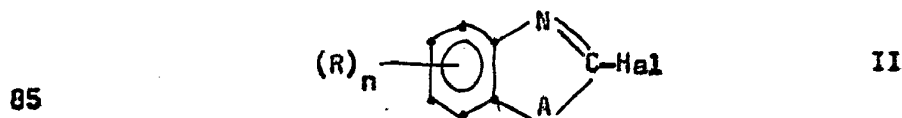


75 pero en virtud de la actividad biológica los más preferidos son  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_2$  así como  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

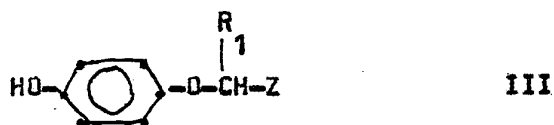
Los compuestos de la fórmula general I se pueden obtener a partir de materiales iniciales conocidos en sí u obtenidos según procedimientos conocidos.

80 Estos procedimientos se caracterizan por el hecho de que se hacen reaccionar

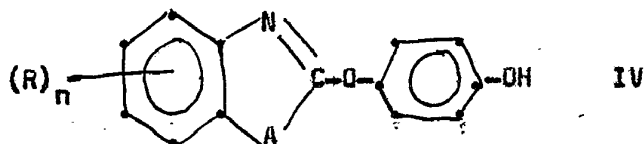
a) Compuestos de la fórmula II



con compuestos de la fórmula III



90 b) Compuestos de la fórmula IV



se hacen reaccionar

95

con compuestos de la fórmula V



representando B halógeno o un grupo sulfoéster, por ejemplo el resto metilo o tosiló

100

c) Compuestos de la fórmula I, en la que Z representa el grupo  $-COOR_2$ , se hidrogenan y los alcoholes obtenidos ( $Z = CH_2OH$ ), si se desea, mediante reacción con ácidos carboxílicos, halogenuros del ácido carboxílico o anhídridos se transforman en los correspondientes ésteres

105

del ácido carboxílico ( $Z = -CH_2-O-C(O)-R_9$ ), mediante reacción con halogenuros del ácido sulfónico se transforman en ésteres del ácido sulfónico ( $Z = -CH_2-O-SO_2-R_{10}$ ) o mediante reacción con halogenuros del ácido carbámico o isocianatos se transforman en ésteres del ácido carbámico ( $Z = -CH_2-O-CO-N \begin{array}{l} R_4 \\ R_5 \end{array}$ , o

110

d) Los compuestos obtenidos según procedimientos a) y b), se transforman, mediante saponificación, salificación, esterificación, transesterificación, amidación, deshidratación, o adición de agua o adición de ácido sulfhídrico, en otros compuestos de la fórmula I según la invención

115

Respecto a a) y b) La reacción de los compuestos II y III

así como IV y V tiene lugar preferentemente en disolventes apróticos inertes como hidrocarburos alifáticos o aromáticos (como por ejemplo benceno, tolueno, xilol), nitrilos de ácidos como por ejemplo acetonitrilo o propionitrilo, cetonas como por ejemplo acetona, metiletilcetona o metil sobutilcetona, ácidos como por ejemplo dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona o triamida del ácido hexametilfosfórico o en dimetilsulfóxido a temperaturas comprendidas entre 30°C y 250°C o a la temperatura de ebullición del disolvente, preferentemente entre 60°C y 160°C, en presencia de bases inorgánicas u orgánicas como por ejemplo, alcoholatos metálicos, aminas terciarias, carbonatos alcalinos o alcalinotérreos y lejías (NaOH, KOH).

Respecto a C) La reducción de ácidos o ésteres a alcoholes se efectúa preferentemente con hidruros metálicos complejos como  $LiAlH_4$  en disolventes anhidro, etéreos. Como la reacción se desarrolla habitualmente de forma exotérmica, resulta superflua por lo general una aportación externa de temperatura. La esterificación subsiguiente con anhídridos de ácidos o halogenuros de ácidos tiene lugar en disolventes inertes (como en a) a temperaturas comprendidas entre 0°C y el punto de ebullición del disolvente bajo adición de una base orgánica o inorgánica, por ejemplo  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ , piridina o trietilamina. La esterificación con ácidos carboxílicos tiene lugar o bien mediante adición

de medios fijadores de agua como  $P_2O_5$  o mediante destilación extractiva azeótropa de los componentes acidificados. Los  
145 halogenuros del ácido carbámico e isocianatos se pueden hacer reaccionar con los alcoholes en presencia de bases bajo condiciones similares a las de los halogenuros del ácido carboxílico, aplicándose en general temperaturas algo superiores, comprendidas preferentemente entre 40°C y la  
150 temperatura de ebullición del disolvente.

Respecto a d). Para la amidación de compuestos de la fórmula I se puede partir o bien de ésteres y hacer reaccionar estos con aminas, amoníaco o hidracinas. En este caso se utiliza preferentemente los mismos disolventes que  
155 en el caso a) y se trabaja a temperaturas comprendidas entre 40°C y la temperatura de reflujo.

Pero se pueden transformar también primeramente ácidos de la fórmula I de forma conocida en halogenuros de ácidos y hacer reaccionar posteriormente éstos con amoníacos, aminas o hidracinas. Para fijar el ácido halógeno liberado se requiere un excedente por lo menos unimolar de la base utilizada. Mediante reacción del cloruro de ácido con alcoholes o mercaptanos se pueden obtener otros ésteres o tioésteres de la fórmula I.  
160

La transesterificación tiene lugar mediante catálisis ácida o básica. Se añade convenientemente en el excedente el alcohol que se ha de introducir en el éster y se  
165

170 destila continuamente el alcohol de bajo punto de ebullición que se libera en la medida en que se forma en la transesterificación.

175 En la deshidratación de amidas para formar nitrilos se trabaja preferentemente en hidrocarburos aromáticos a temperaturas de 50°C a la temperatura de ebullición. El adiciónamiento subsiguiente de  $H_2S$  tiene lugar convenientemente en el autoclave en presencia de cantidades catalíticas de una base (preferentemente etanolamina) a temperaturas comprendidas entre 50°C y 150°C.

180 Los heterociclos de la fórmula II necesarios para la obtención de los compuestos de la fórmula general I según la invención equivalen según la definición de A a 2-halogenbenzoxazoles, 2-halogenbenztiazoles, 2-halogen-1-  
185 alquil-benzimidazoles o 2-halogenbenzimidazoles substituidos convenientemente, que pueden obtenerse mediante halogenación según procedimientos conocidos por ejemplo a partir de los correspondientes compuestos 2-mercapto o compuestos 2-oxa/C.A. 59, 396 s; Am. Chem. 3, 21, 111 (1899)7.

190 Los correspondientes fenoles de la fórmula III y IV se pueden obtener por ejemplo mediante esterificación similitar de hidroquinona (3. Org. Chem. 39, p. 214 (1974) o Soc. 1965, 954-73).

Para  $R_1$  = hidrógeno los compuestos de la fórmula I presentan un centro asimétrico y se presentan habitual-

mente en forma racémica.

195 Los racematos se puedan separar en diastereómeros según métodos usuales. Asimismo es posible utilizar según procedimiento a) o b) sustancias de partida ópticamente activas de las fórmulas III y V.

200 Los compuestos según la invención de la fórmula general I tienen una actividad muy buena en el procedimiento previo y posterior al brote contra un espectro amplio de malas hierbas de uno y varios años, al mismo tiempo son to-  
lerados no obstante de forma excelente por plantas de cul-  
tivo dicotiledóneas así como por algunas especies de cerea-  
les. Por esta razón los compuestos son adecuados para comba-  
205 tir de modo selectivo malas hierbas de uno o varios años en plantas de cultivo. Tales malas hierbas son por ejemplo la avena salvaje (*Avena*) cola de zorra (*Alopecurus* spp.),  
poa (*Poa* spp.), cizaña vivaz (*Lolium* spp.), mijos salvajes de uno o varios años (*Echinochloa* spp., *Setaria* spp.,  
210 *Digitaria* spp., *Panicum* spp., *Sorghum* spp. hierba de Bermu-  
das (*Cynodon* spp.,) y grama (*Agropyron* spp.).

Por ello son también objeto de la presente inven-  
ción agentes herbicidas, que se caracterizan por el hecho  
de que contienen una cantidad activa desde el punto de vis-  
215 ta herbicida de un compuesto de la fórmula general I junto  
a los medios auxiliares de edición y formulación habituales.

Los agentes según la invención contienen las sus

tancias activas de la fórmula I generalmente en un 2 a un 95% de peso. Se pueden utilizar como polvos humectables, concentrados emulsionables, soluciones pulverizables, polvos proyectables o granulados en las preparaciones habituales.

220

Polvos humectables son preparados dispersables homogéneamente en agua, que junto a la sustancia activa, además de un diluyente o sustancia inerte, contienen además humectantes, por ejemplo alquilfenoles polioxetilizados, oleilaminas o estearilaminas polioxetilizadas, alquilsulfonatos o alquilfenilsulfonatos y dispersantes, por ejemplo ligninsulfonato, sodio 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfénato sodico o también sodio oleilmetiltaurínico.

225

Concentrados emulsionables se obtienen mediante disolución de la sustancia activa en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también compuestos aromáticos de punto superior de ebullición y adición de un humectante no iónico, por ejemplo de un alquilfenol polioxetilizado o de una oleilamina o estearilamina polioxetilizado.

230

235

Se obtienen polvos proyectables molturando la sustancia activa con sustancias sólidas, finamente distribuidas, por ejemplo, talco, arcillas naturales, como caolina, bentonita, pirofilita o tierra de infusorios.

240

Soluciones pulverizables tales como se manejan muchas veces en botes pulverizadores, contienen la sustan-

245                   cia activa disuelta en un disolvente orgánico, junto a esto  
se encuentra como agente expansivo una mezcla de hidrocarburos  
fluoroclorados.

250                   Granulados pueden obtenerse o bien mediante pulve-  
rización de la sustancia activa sobre material inerte gra-  
nulado, adsorbente o mediante aplicación de concentrados de  
sustancia activa por medio de adhesivos, por ejemplo polial-  
cohol vinílico sodio poliacrílico, o también aceites minera-  
les sobre la superficie de sustratos, como arena, caolini-  
tas, o de material inerte granulado. También se pueden obte-  
ner sustancias activas adecuadas en la forma usual para la  
obtención de granallas de fertilizantes - si se desea mezcla-  
255                   das con fertilizantes.

En el caso de los agentes herbicidas pueden ser diferentes  
las concentraciones de las sustancias activas en las formula-  
ciones habituales en el comercio. En polvos humectables la  
concentración de sustancia activa varía por ejemplo entre  
260                   un 10% y un 95% aproximadamente, el resto comprende los ad-  
tivos de formulación señalados anteriormente. Si se trata  
de concentrados emulsionables, la concentración de substan-  
cia activa es de un 10% a un 80% aproximadamente. Formula-  
ciones pulverulentas contienen la mayor parte de las veces  
265                   de un 5 a un 20% de la sustancia activa, las soluciones  
pulverizables de un 2 a un 20 %. En el caso de los granula-  
dos el contenido de sustancia activa depende en parte de

270 si el compuesto activo se presenta en estado líquido o sólido y de que medios auxiliares de granulación, cargas etc. se utilizan.

Para la aplicación los concentrados habituales en el comercio se diluyen eventualmente de forma usual, por ejemplo en el caso de polvos humectables y concentrados emulsionables por medio de agua.

275 Las preparaciones pulverulentas y granuladas así como las soluciones pulverizables ya no se diluyen más con otras sustancias inertes antes de su aplicación. Con las condiciones externas como temperatura, humedad etc., varía la cantidad requerida de aplicación. Esta puede oscilar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 0,05 y 10,0 kg/ha o  
280 más de sustancia activa, pero fluctúa preferentemente entre 0,1 y 5 kg/ha.

Las sustancias activas según la invención pueden combinarse con otros herbicidas, insecticidas y fungicidas.

285 EJEMPLOS DE FORMULACION

Ejemplo A:

Un concentrado emulsionable se obtiene a partir de

15 partes de peso de sustancia activa

75 partes de peso de diclohexanona como disolvente

290 y 10 partes de peso de nonilfenol oxidizado (10 Aeo) como emulgente.

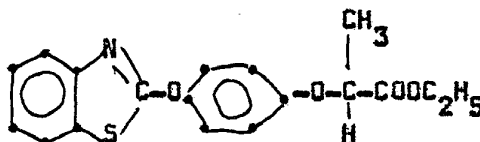
Ejemplo B:



320 fenoxi)-propiónico se calientan bajo reflujo durante 1 1/2 horas con 33,1 g (0,24 moles) de carbonato potásico en 300 ml de acetonitrilo para la salificación. Después que han sido añadidos 33,9 g (0,2 moles) de 2-clorobenzotiazol, se mantiene la temperatura de ebullición hasta que no se detecten ya materiales de partida en el cromatograma de capa delgada (30 horas).

325 Se filtra en caliente de la parte de sal y se destila el acetonitrilo. El residuo que queda se destila. Tras la destilación se obtienen 60,7 g (88,5 % de la teoría) de éster etílico del ácido 2-[4'-(benzotiazol-2"-il-oxi)-fenoxi]-propiónico del P. de ebullición  $D_{0,1} = 202^{\circ}-204^{\circ}C$ .

330



Ejemplo 2:

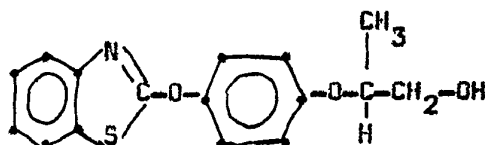
2-[4'-(benzotiazol-2"-il-oxi)-fenoxi]-propanol

335 94 g (0,274 moles) del éster obtenido en el ejemplo 1 se agregan a 400 ml de éter dietílico absoluto, a esto se añaden a gotas una suspensión de 7,2 g (0,19 moles) de hidruro de litio y aluminio en 300 ml de éter absoluto de manera que se pone en ebullición la mezcla de reacción. Tras la adición  
340 se calienta durante 1 hora en reflujo.

Después de enfriarse se añaden 350 ml de agua y

400 ml de ácido 2n-sulfúrico. Se separan las fases y la fase acuosa se extrae agitando tres veces con 150 ml de éter dietílico cada vez. Los extractos etéreos unidos se lavan con agua, se secan y se reducen a sequedad bajo vacío. El residuo restante se recrystaliza a partir de ciclohexano/tolueno. Tras la recrystalización se obtienen 75,8 g (92 % de la teoría) de 2-[4'-(benztiazol-2"-oxi)-fenoxi]-propa-  
345 nol del punto de fusión 102<sup>o</sup>-104<sup>o</sup>C).

350



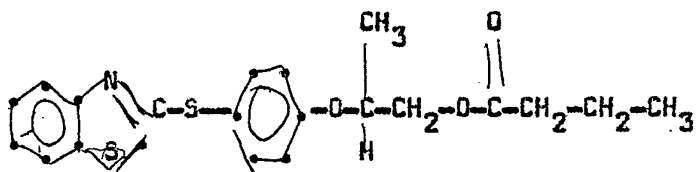
Ejemplo 3:

355 1-propilcarboniloxi-2-[4'-(benztiazol-2"-(1-oxi)-fenoxi]-propano.

20 g (0,07 moles) del alcohol obtenido en el ejemplo 2 y 8,5 g (0,084 moles) de trietilamino se disuelven en 50 ml de tolueno seco y en el plazo de 15 minutos se añaden a gotas a una solución agregando de 7,3 g (0,08m moles) de cloruro del ácido butérico en 100 ml de tolueno seco. Tras la adición se agita durante 3 horas a 60<sup>o</sup>C, se separa el hidrocioruro de trietilamina formando y el filtrado se lava varias veces con solución saturada de bicarbonato y agua,  
360 se seca y se reduce a sequedad en el evaporador de rotación.  
365

El residuo restante se destila bajo vacío. Tras la destilación se obtienen 23 g (88,7 % de la teoría) de 1-propilcarbonyloxi-2-[4'-(benztiazol-2"-il-oxi)-fenoxi]-propano del punto de condensación 0,05 : 207°C.

370



Ejemplo 4:

1-metilaminocarboniloxi-2-[4'-(benztiazol-2"-il-oxi)-fenoxi]-propano

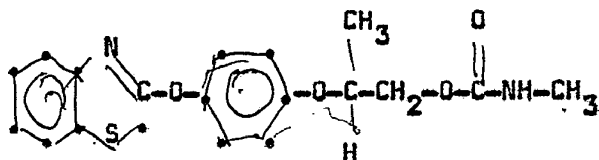
375

25 g (0,083 moles) del alcohol obtenido en el ejemplo 2 juntamente con 9,5 g (0,166 moles) de metilsocianato y 1 ml de trietilamina en 150 ml de tolueno seco se agitan durante 4 horas a 100°C. La mezcla de reacción se enfría, se lava tres veces con 150 ml de agua cada vez, se seca y se reduce a sequedad en el evaporador de rotación. El residuo restante se recristaliza a partir de una mezcla de agua/etanol.

380

Tras la recristalización se obtienen 25,2 g (84,8% de la teoría) de 1-metilaminocarboniloxi-2-[4'-(benztiazol-2"-il-oxi)-fenoxi]-propano del punto de fusión 99° - 100°C

385

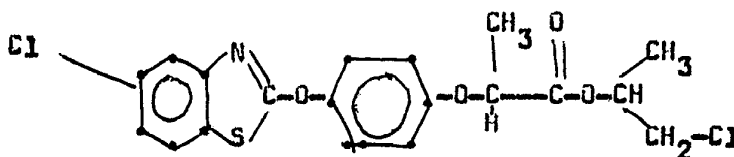


Ejemplo 5

390 Éster 1-clorisopropílico del ácido 2-(4'-(5"-clorobenzotiazol-2"-oxi)-fenoxi)-propiónico

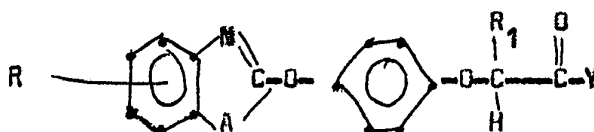
Bajo atmósfera de nitrógeno 13,9 g (0,05 moles) de 4-(5'cloro-benzotiazolil-2'-oxi)-fenol con 8,3 g (0,86 moles) de  $K_2CO_3$  y 12,6 (0,055 moles) de éster 1-clorisopropílico del ácido 2-bromopropiónico en 120 ml de metiletilcetona se agitan durante 12 horas en el calor de ebullición. La parte de sal se filtra y el disolvente se separa mediante destilación. Para eliminar el bromoéster excedente se seca durante una hora a 160°C en el alto vacío. Se obtienen 19,4 g (90,8 % de la teoría) de éster 1-clorisopropílico del ácido 2-(4'-(5"-clorobenzotiazolil-2"-oxi)-fenoxi)-propiónico,  $n_D^{26,5}; 1,5900$ .

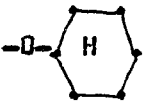
405




Se obtienen de forma análoga según ejemplos 1 y 5 los compuestos

410



Ejemplo No	R	A	R <sub>1</sub>	Y	P. f/P. c. (gC)/n <sub>D</sub>		
415	6	H	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	P. f. 75,5-76,5	
	7	H	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5750	
	8	H	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5721	
	9	H	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
	10	H	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5543	
	420	11	H	S	CH <sub>3</sub>		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5817
		12	H	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5896
		13	H	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	
		14	H	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5898
		425	15	H	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH-CH <sub>3</sub> C≡CH
16	H		S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5938	
17	H		S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5868	
18	H		S	CH <sub>3</sub>	-O-CH(CH <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub>		
430	19		H	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	
	20		H	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	
	21	H	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>		
435	22	S-CH <sub>3</sub> O	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> : 1,5860	
	23	6-CH <sub>3</sub> O	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> : 1,5795	
	24	S-CH <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	P. f. 63,5-66	
	25	6-CH <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> : 1,5814	

(Continuación)

Ejemplo Nº	R	A	R <sub>1</sub>	Y	P. f/P. c(°C)/n <sub>D</sub>	
440	26	6-CH <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	P. f. 66-68
	27	5-CF <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	28	5-CF <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	
	29	5-CF <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (1)	
	30	6-CF <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	
445	31	6-CF <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	P. f. 106,5
	32	6-CF <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	
	33	6-NO <sub>2</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	34	6-NO <sub>2</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	
	35	7-CH <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
450	36	5-Br	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	P. c <sub>0</sub> , 01: 196 P. f. 86-87
	37	5-Br	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	38	5-Br	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	
	39	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	
	40	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
455	41	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)	R. f. 92 n <sub>D</sub> <sup>25,5</sup> : 1,5688
	42	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	43	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O- 	
460	44	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl   H	n <sub>D</sub> <sup>26,5</sup> : 1,5900
	45	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-C-CH <sub>3</sub>   CH <sub>2</sub> Cl	
	46	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	

(Continuación)

Ejemplo No	R	A	R <sub>1</sub>	Y	P.f/P.c.(°C) n <sub>D</sub>	
465	47	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	n <sub>D</sub> <sup>25,5</sup> : 1,5643
	48	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Pf. 66-67
	49	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Pf. 106,5-108
	50	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH	
470	51	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )	n <sub>D</sub> <sup>25,5</sup> : 1,5727
	52	6-Br	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	
	53	6-Br	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pf. 55
	54	6-Br	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	55	6-Br	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	
475	56	6-Br	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	
	57	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	P.c <sub>0,1</sub> : 228
	58	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	P.c <sub>0,001</sub> : 204-6
	59	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	P.c <sub>0,1</sub> : 220
	60	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)	P.c <sub>0,1</sub> : 215
	61	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	P.c <sub>0,4</sub> : 228-30
480	62	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P.c <sub>0,5</sub> : 255
	63	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)	n <sub>D</sub> <sup>32</sup> : 1,5683
	64	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5656
	65	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5795
485	66	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5856

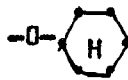
(Continuación)

Ejemplo Nr.	R	A	R <sub>1</sub>	Y	P.f./P.c. (20°C) n <sub>D</sub>
490	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	P.f. 88
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	P.f. 63
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -Cl	P.f. 49
495	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-O-CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-Cl} \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5889
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-Cl} \\ \diagup \\ \text{-O-CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-Cl} \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5940
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{-O-CH}_2\text{-C-CH}_3 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	Pf. 59
500	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{-O-CH}_2\text{-C-CH}_3 \\   \\ \text{Br} \end{array}$	
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Pf. 88
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	Pf. 44
505	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Pf. 96
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-O-CH-C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5912
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-O-CH-C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	
510	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-O-C}\equiv\text{C-CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	




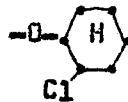
(Continuación)

Ejemplo Nº	R	A	R <sub>1</sub>	Y	P. f. / P. c. (gC) n <sub>D</sub>
515	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{Fenil} \end{array}$	
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br}$ $\text{CH}_3$	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,6067
520	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> : 1,5786
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	
525	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5864
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(n)$	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5676
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{C}_2\text{H}_5$	
530	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_3$	n <sub>D</sub> <sup>32</sup> : 1,5696
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	Pp. 75-76
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ $\text{H}_3\text{C}$	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,6030
535	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$	
	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	



(Continuación)

Ejemplo Nº	R	A	R <sub>1</sub>	Y	P. f/P. c. (°C) n <sub>D</sub>	
540	96	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	97	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-OH	
	98	5,6-Di-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	
	99	5,6-Di-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
545	100	H	O	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	
	101	H	O	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> 30: 1,5425
	102	H	O	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	
	103	5-CH <sub>3</sub>	O	CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	P. f. 42-43
	104	6-CH <sub>3</sub>	O	CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	105	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	P. f. 76
550	106	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	P. f. 49-51
	107	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n <sub>D</sub> 27: 1,5559
	108	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (1)	n <sub>D</sub> 27: 1,5395
	109	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> 27: 1,5455
	110	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)	
555	111	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	112	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O- 	n <sub>D</sub> 26: 1,5574
560	113	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-OH	
	114	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	P. f. 103-105
	115	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	116	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	

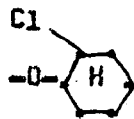
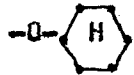
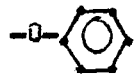

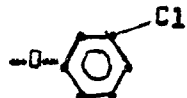
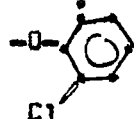
(Continuación)

Ejemplo Nº	R	A	R <sub>1</sub>	Y	P. f/P. c. (20°C) n <sub>D</sub>	
117	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> : 1,5396	
565	118	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>3</sub>   OCH <sub>3</sub>	
119	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O- 	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,5806	
120	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - 		
570	121	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> - 	
122	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> : 1,5455	
123	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>3</sub>   Cl		
124	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> : 1,5636	
575	125	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -Cl	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> : 1,5452
126	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>3</sub>   Br		
127	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH(CH <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> : 1,5506	
128	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O- 	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> : 1,5530	
580	129	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,5708
130	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH-CH <sub>3</sub>   C≡CH		
131	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> : 1,5546	
585	132	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	
133	5-Cl	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>3</sub>		

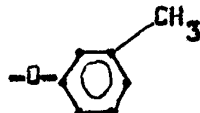





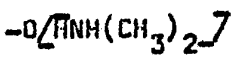
(Continuación)

Ejemplo No	R	A	R <sub>1</sub>	Y	Pf/P.c(ρC)n <sub>D</sub>	
590	133	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	Pf. 97
	135	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pf. 82,5-83,5
	136	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	137	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (1)	
	138	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pf. 51,5-53,5
595	139	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-OH	
	140	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	
	141	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	Pf. 64
	142	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)	
	143	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
600	144	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>3</sub>   Cl	n <sub>D</sub> 28: 1,5533
605	145	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	
	146	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	
	147	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> 27: 1,5344
	148	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH / CH <sub>3</sub> \ OCH <sub>3</sub>	
	149	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> - 	
610	150	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O- 	n <sub>D</sub> 26: 1,5781
610	151	6-C1	0	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	


(Continuación)

Ejemplo No	R	A	R <sub>1</sub>	Y	Pf(P.c(αC)n <sub>D</sub> )	
615	152	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	
	153	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -Cl	
	154	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O-CH(CH <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub>	Pf. 80-81,5
625	155	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>		
	156	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>		Pf. 91-93
	157	6-Cl	O	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pf. 95
630	158	5-Cl	O	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pc. 0,01: 195
	159	6-Cl	S	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pf. 96
	160	H	S	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pc. 0,008: 207
	161	H	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pc. 0,5: 225
	162	H	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	Pc. 0,1: 235
635	163	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>		
	164	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>		
	165	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>		
640	166	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>		

(Continuación)

Ejemplo No	R	A	R <sub>1</sub>	Y	Pf./Pc. (°C) n <sub>D</sub>	
645	167	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>		
	168	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	169	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	
	170	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
650	171	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-S-CH <sub>2</sub> - 	
	172	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-S- 	
	173	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-S- 	
655	174	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-NH <sub>2</sub>	
	175	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-NH-CH <sub>3</sub>	
	176	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	660	177	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-NH- 
178		6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-NH- 	
179		6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-ONa	
665	180	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-OK	
	181	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O- 	

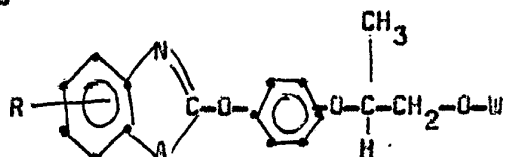
(Continuación)

Ejemplo No	R	A	R <sub>1</sub>	Y	pp./Pc. (gC) n <sub>D</sub>
670	182	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O[HN(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub> ]
	183	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-ONa
	184	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-OK
	185	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O[HNH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]
	186	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-ONa
675	187	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-OK
	188	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O[HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]
	189	5-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O[HN(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub> ]
	190	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-ONa
680	191	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-OK
	192	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O[HNH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
	193	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O[HNH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]
	194	6-Cl	O	CH <sub>3</sub>	-O[HN(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub> ]
	195	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O[HNH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH]
685	196	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-OH
	197	H	S	CH <sub>3</sub>	-OH
	198	5,6-DiCl	S	CH <sub>3</sub>	-OH
	199	H	S	CH <sub>3</sub>	-ONa
	200	H	S	CH <sub>3</sub>	-OK
690	201	H	S	CH <sub>3</sub>	-O[HNH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
	202	6-Cl	S	CH <sub>3</sub>	-O- 

(Continuación)

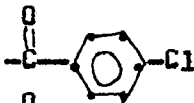

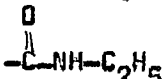
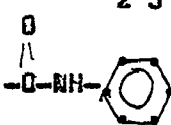
Ejemplo Nº	R	A	R <sub>1</sub>	Y	P.f/P.c.(nC)n <sub>0</sub>
203	5-Cl	S	CH <sub>3</sub>		

695 De forma análoga se obtienen según ejemplos 2,3 y 4 los compuestos



700	Ejemplo Nº	R	A	W	P.f/P.c.(nC)n <sub>0</sub>
	204	H	O	H	
	205	5-Cl	O	H	
	206	6-Cl	O	H	
705	207	6-Cl	S	H	
	208	6-Br	S	H	
	209	H	S		Pc. 0,05:242
	210	6-Cl	S		
710	211	6-Cl	S		
	212	5-Cl	S		
	213	5-Cl	S		
715	214	5-Cl	O		

(Continuación)

Ejemplo No	R	A	W	PF./Pc. (20°C) D <sub>4</sub>
720 215	5-Cl	0		
216	5-Cl	0		
217	6-Cl	0		
218	6-Cl	0		

725 EJEMPLOS BIOLÓGICOS

Ejemplo I: Tratamiento previo al brote

730 Semillas de la mala hierba de un año Lolium se siembran en tiestos y los preparados según la invención formulados como polvos proyectables se pulverizan sobre la superficie de la tierra. A continuación se instalaron los tiestos durante 4 semanas en un invernadero y se comprobó el resultado del tratamiento (al igual que en los ejemplos siguientes) mediante una valoración según el esquema de Bolle (ver tabla).

735 Los preparados según la invención citados en la tabla I presentaron un efecto bueno contra el Lolium. Algunos de los compuestos fueron eficaces además contra Echinochloa, Cynodon o contra Agropyron respectivamente.

Ejemplo II: Tratamiento posterior al brote

740 Semillas de las malas hierbas Lolium y Echinochloa se sembraron en tiestos y fueron cultivados en el invernadero.

3 semanas después de la siembra los preparados según la invención formulados como polvo proyectable se pulverizaron sobre las plantas y al cabo de 4 semanas de permanencia en el invernadero se valoró el efecto de los preparados.

745 Los compuestos según la invención citados en las tablas IIA y IIB presentaron un efecto bueno contra el Lolium (IIa) y la Echinochloa (IIB).

Ejemplo III: Tolerancia de las plantas de cultivo

750 En ulteriores ensayos efectuados en el invernadero semillas de un número relativamente grande de plantas de cultivo se sembraron en tiestos. Una parte de los tiestos fue tratada inmediatamente (Cf. Tabla III, A, previo al brote), los demás se instalaron en el invernadero hasta que las plantas desarrollaron de 2 a 3 hojas verdaderas, y a continuación se les roció con sustancias según la invención (Cf. tabla III, B, posterior al brote).

760 Los resultados, que se comprobaron 4 a 5 semanas después de la aplicación, muestran que las sustancias según la invención dejan totalmente o casi totalmente incólumes cultivos dicotiledóneas en el procedimiento previo y posterior al brote incluso con 2,5 kg/ha de sustancia activa. Algunas sustancias cuidan además a cultivos de gramíneas como cebada, sorgo, maíz, trigo o arroz. Por tanto las sustancias son altamente selectivas con respecto al efecto sobre las malas hierbas descritas en los ejemplos anteriores.

765

Tabla

Esquema de valoración según Bolle (Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 16, 1964, 92-94)

770	Cifra de Valor	Efecto perjudicial en % sobre			
		Malas hierbas		Plantas de cultivo	
	1	100		0	
	2	97,5	a < 100	> 0	a 2,5
	3	95	a < 97,5	> 2,5	a 5
	4	90	a < 95	> 5	a 10
775	5	85	a < 90	> 10	a 15
	6	75	a < 85	> 15	a 25
	7	65	a < 75	> 25	a 35
	8	32,5	a < 65	> 35	a 67,5
	9	0	a < 32,5	> 67,5	a 100

780 TABLA I:

Efecto herbicida en caso de tratamiento previo al brote en el invernadero (Lolium)

785	Ejemplo No	Efecto contra Lolium		Ejemplo No	Efecto contra Lolium	
		Kg/ha SA			Kg/ha SA	
	135	2,5	1	106	2,5	4
	1	2,5	1	40	2,5	3
	2	2,5	1	58	2,5	1

(Continuación)

790	Efecto contra			Efecto contra		
	Ejemplo No	Kg/ha SA	Lolium	Ejemplo No	Kg/ha SA	Lolium
	6	2,5	1	105	2,5	4
	134	2,5	2	57	2,5	1
	53	2,5	2	23	2,5	3
795	25	2,5	1	59	3,0	1
	60	3,0	1	61	3,0	1
	62	3,0	1	65	3,0	1
	66	3,0	1	67	3,0	1
	71	3,0	1	68	3,0	1
780	72	3,0	1	82	3,0	1
	86	3,0	1	88	3,0	1
	91	3,0	1	75	3,0	1
	70	3,0	1	90	3,0	1
	63	3,0	1	77	3,0	2
785	73	3,0	5	101	2,5	2
	103	2,5	1	107	3,0	6
	108	3,0	6	161	3,0	6
	3	2,5	1	209	2,5	1

TABLA IIa: Efecto herbicida en caso de tratamiento posterior al brote en el invernadero (Lolium)

790	Efecto contra			Efecto contra		
	Ejemplo No	Kg/ha SA	Lolium	Ejemplo No	Kg/ha SA	Lolium
	135	2,5	1	1	2,5	1
	58	2,5	1	57	2,5	1
795	25	2,5	1	59	3,0	1

(Continuación)

TABLA 11a:

Ejemplo No	Kg/ha SA	Efecto contra		Ejemplo No	Kg/ha SA	Efecto contra	
		Lolium				Lolium	
800	60	3,0	1	61	3,0	1	
	62	3,0	1	65	3,0	1	
	66	3,0	1	67	3,0	1	
	71	3,0	1	68	3,0	1	
805	72	3,0	1	82	3,0	1	
	86	3,0	1	88	3,0	1	
	91	3,0	1	75	3,0	1	
	70	3,0	3	90	3,0	1	
	63	3,0	1	77	3,0	1	
810	78	3,0	4	73	3,0	1	
	103	2,5	1				

TABLA 11b:

Efecto herbicida en caso de tratamiento postg  
rior al brota en el invernadero (Echinochloa)

Ejemplo	Kg/ha SA	Efecto contra	
		Echinochloa	
815	103	2,5	1
	106	2,5	1
	3	2,5	1
	209	2,5	1
820	105	2,5	1
	134	2,5	1
	53	2,5	1
	159	1,25	2
	101	2,5	1

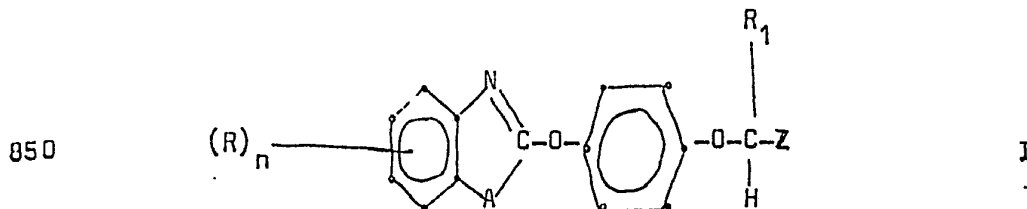
825 Tabla III: Tolerancia de las plantas de cultivo

	A. Previo al brote	Kg/ha SA	Remolacha azucarera	Calza	Berza	Soye	Judía	Guisante	Algodón	Tomate	Tabaco	Zanahoria	Trigo	Cebada	Arroz
	1	2,5	2	2	1	1	3	2	1	1	1	3	-	-	-
		0,6	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	-	-	-
830	106	205	1	1	2	1	1	1	1	3	1	1	3	3	-
		0,6	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	2	2	-
		2,5	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	2	2	-
	135	0,6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-
835	B. Poste rior al brote	2,5	2	2	2	2	2	3	3	1	1	-	-	-	-
	1	0,6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-
		2,5	2	1	1	4	4	3	2	1	1	1	3	-	-
840	106	0,6	1	1	1	3	1	2	1	1	1	1	2	-	-
		2,5	2	1	1	5	4	4	4	3	1	1	4	-	3
	25	0,6	1	1	1	4	2	2	2	1	1	1	3	-	2
		2,5	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-
	135	0,6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-

845

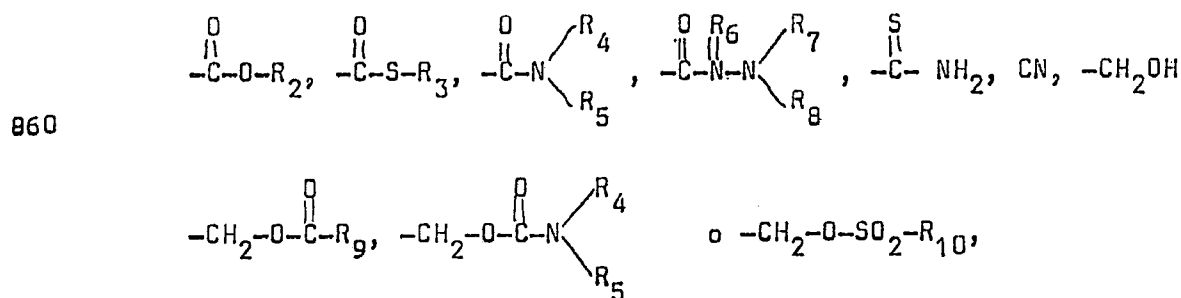
REIVINDICACIONES

1). Procedimiento de obtención de feniléteres heterocíclicos de la fórmula general I



en la que significan

- R Halógeno,  $CF_3$ ,  $NO_2$ , CN, alquilo-( $C_1-C_4$ ), alcoxi-( $C_1-C_4$ )  
o alquiltío-( $C_1-C_4$ ),  
855 A O, S, NH o N-( $C_1-C_4$ )-alquilo,  
 $R_1$  H o alquilo-( $C_1-C_4$ ).  
Z un grupo de la fórmula



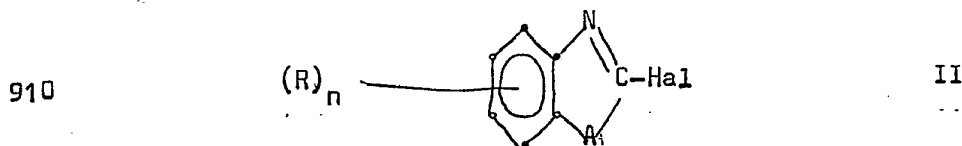
- n 0 a 2  
865  $R_2$  H, alquilo-( $C_1-C_{12}$ ), que está sustituido eventualmente por  
1 - 6 átomos halógeno, preferentemente F, Cl, Br y/o por OH,  
Alcoxi-( $C_1-C_6$ ), alquiltío-( $C_1-C_4$ ), alcoxi-( $C_1-C_6$ )-alcoxi-  
( $C_2-C_6$ ), halógeno-( $C_1-C_2$ )-alcoxi, metoxi-etoxi-etoxi, alquila  
mino-( $C_1-C_4$ ), di-( $C_1-C_4$ )-alquilamino, fenilo, oxiranilo, y/o

- 870 fenoxi, pudiendo estar sustituido este último asimismo una o dos veces por halógeno o alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Cicloalquilo-(C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>), que está sustituido eventualmente por halógeno o metilo, alquenilo-(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), halógeno-(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-alquenilo o cicloalquenilo-(C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>), Alquinilo-
- 875 (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), que está sustituido eventualmente una o dos veces por alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilo, halógeno o alcoxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), respectivamente, Fenilo, que está sustituido eventualmente una a tres veces por alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), halógeno,
- 880 NO<sub>2</sub> o CF<sub>3</sub>, Furfurilo, tetrahidrofurfurilo o un equivalente catiónico de una base orgánica o inorgánica,
- R<sub>3</sub> Alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) alquilo, pudiendo estar sustituido el resto fenilo una o dos veces por alquilo-
- 885 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y/o halógeno; alquenilo-(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) o fenilo, que puede estar sustituido también una o dos veces por alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y/o halógeno,
- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son iguales o diferentes y significan H, alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), hidroxí-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo, cicloalquilo-(C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>) o fenilo,
- 890 que está sustituido eventualmente una a tres veces por alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), halógeno o CF<sub>3</sub>, con la reserva de que R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> no son conjuntamente fenilo, o forman juntamente una cadena de metilo con 2, 4 o 5 eslabones, en la que un grupo CH<sub>2</sub> puede estar sustituido

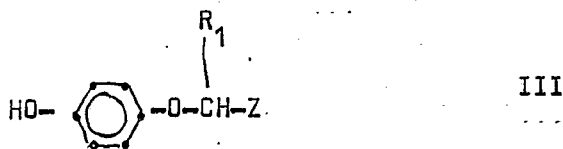
- 895                    eventualmente por O, NH, N(CH<sub>3</sub>),
- R<sub>6</sub>                H ó CH<sub>3</sub>
- R<sub>7</sub>                H, CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,
- R<sub>8</sub>                H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- o fenil.
- R<sub>9</sub>                alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), que está sustituido eventualmente una
- 900                    a tres veces por halógeno, ciclopropilo, alquenoilo-
- (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), fenilo, alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-fenilo, alcoxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-
- fenilo, halogenfenilo, trifluormetilfenilo o nitrofeni
- lo así como
- R<sub>10</sub>              alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o fenilo, que puede estar sustituido
- 905                    también una o dos veces por halógeno, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> o alquilo-
- (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar:

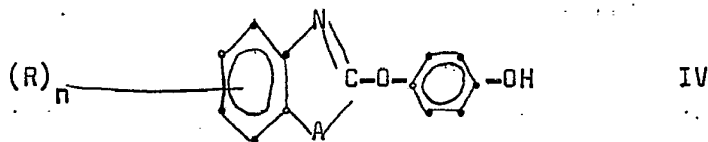
- a)                    Compuestos de la fórmula II



con compuestos de la fórmula III

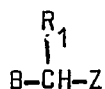


- 915                    b)                    compuestos de la fórmula IV



920

se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula V



V

925

representando B. halógeno o un grupo sulfoéster, en ambos casos preferentemente en disolventes apróticos inertes, nitrilos de ácidos, cetonas, amidas ácidas o en dimetil sulfóxido, a temperaturas comprendidas entre 30 y 250° C, en presencia de bases inorgánicas u orgánicas.

930

935

940

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque compuestos de la fórmula I, en la que Z representa el grupo  $-COOR_2$ , se hidrogenan y los alcoholes obtenidos ( $Z = CH_2OH$ ), si se desea, mediante reacción con ácidos carboxílicos, halogenuros del ácido carboxílico o anhídridos se transforman en los correspondientes ésteres del ácido carboxílico ( $Z = -CH_2-O-C(O)-R_9$ ), mediante reacción con halogenuros del ácido sulfónico se transforman en ésteres del ácido sulfónico ( $Z = -CH_2-O-SO_2-R_{10}$ ) o mediante reacción con halogenuros del ácido carbámico o isocianatos se transforman en ésteres del ácido carbámico ( $Z = -CH_2-O-CO-N \begin{array}{l} R_4 \\ R_5 \end{array}$ ), a temperaturas que oscilan entre 0° C y la temperatura de ebullición del disolvente.

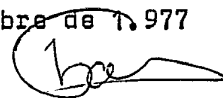
3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos obtenidos según a) y b) se transforman en otros compuestos de fórmula I mediante saponificación, salificación, esterificación, transesterificación,

945 amidación, deshidratación y adiconamiento de agua o adiconamiento de ácido sulfhídrido.

4). " PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FENILETERES HETEROCICLICOS".

950 Esta memoria consta de 40 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 2 de Septiembre de 1.977

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'L. B.', is written over the date.