

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	474,447
(22) FECHA DE PRESENTACION	23 Octubre 1.978

(10) A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 27 48 658.4	29 Octubre 1.977	República Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C - C07D - A01N	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HERBICIDAS A BASE DE β -NAFTIL-FENILETERES"

(71) SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D-6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA -

(72) INVENTOR (ES)

1) Dr. Gerhard Hörlein.	4) Dr. Peter Langelüddeke.
2) Dr. Hans Jürgen.	1) a 4) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante. Ley alemana de 25-7-57.
3) Dr. Helmut Köcher.	

(73) TITULAR (ES)

La misma solicitante

(74) REPRESENTANTE

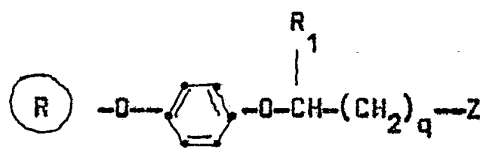
D. Pablo Agudo Obregón

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HERBICIDAS A BASE DE
 β -NAFTIL-FENILETERES".

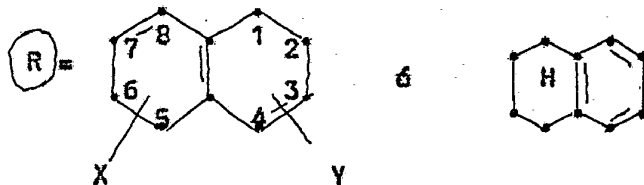
Memoria descriptiva

Se sabe que derivados de ácido β -naftoxi-propiónico poseen un efecto herbicida selectivo contra malas hierbas latifoliadas y se emplean especialmente para combatir vegetación indeseada en el cultivo de arroz. (JA-OS 125 740-76). Así como en el caso de todos los derivados de ácido fenoxi- y naftoxi- α -cancarboxílico [R. Wegler (editor); Chemis dar Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, volumen 2^a (1970), páginas 276 y ss.] del tipo de sustancia de crecimiento falta también en el caso de estos productos un efecto contra malas hierbas gramíneas.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de herbicidas a base de β -naftil-feniléteres de la fórmula general I



en la que



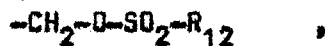
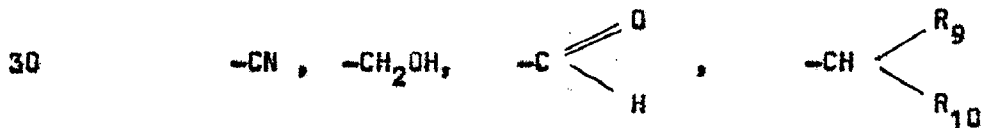
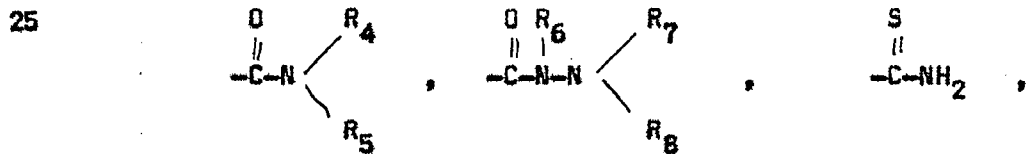
20 X = hidrógeno o halógeno,

Y = hidrógeno, (C₁-C₄)-alcoholo o halógeno

R₁ = hidrógeno ó (C₁-C₄)-alcoholo,

q = un número entero de 0 hasta 2,

Z = un grupo de la fórmula $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR}_2 \end{matrix}$, $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{SR}_3 \end{matrix}$



(R₂ = H, (C₁-C₁₂)-alcoholo, que está sustituido eventualmente una hasta seis veces con halógeno y/o con hidroxilo, (C₁-C₆)-alcoxi-(C₁-C₄)-alcoholito, (C₁-C₆)-alcoxi(C₂-C₆)-alcoxi, halogeno-(C₁-C₂)-alcoxi, metoxi-stoxi-stoxi, (C₁-C₄)-alcoholamino, di-(C₁-C₄)-alcoholamino, fenilo, oxiranilo o fenoxi, pudiendo estar sustituido este último asimismo una hasta dos veces con halógeno y/o (C₁-C₄)-alcoholo; (C₅-C₆)-cicloalcoholo, halógeno

40

45 no-(C₅-C₆)-alcoholo, (C₃-C₆)-alquenilo, halógeno-(C₃-C₆)-
alquenilo, (C₅-C₆-cicloalquenilo, (C₃-C₄)-alquinilo, que
está sustituido eventualmente una o dos veces con (C₁-C₆)-
alcoholo, fenilo, halógeno y/o (C₁-C₂)-alcoxi; fenilo, que
50 (C₁-C₄)-alcoholo, (C₁-C₄)-alcoxi, halógeno, NO₂ y/o CF₃;
furfurilo, tetrahidrofurfurilo o un catión equivalente de
una base orgánica o inorgánica;

R₄ = (C₁-C₆)-alcoholo, que está sustituido eventualmente con
(C₁-C₄)-alcoxi, halógeno o asimismo fenilo sustituido una
55 hasta tres veces con (C₁-C₄)-alcoholo y/o halógeno, (C₃-C₆)-
alquenilo o fenilo, que está sustituido eventualmente una a
tres veces con (C₁-C₄)-alcoholo y/o halógeno,

R₄ y R₅ son iguales o diferentes y significan H, (C₁-C₄)-alcoholo,
hidroxi-(C₁-C₆)-alcoholo, (C₅-C₆)-cicloalcoholo o fenilo,
60 que está sustituido eventualmente una hasta tres veces con
(C₁-C₄)-alcoholo, (C₁-C₄)-alcoxi, halógeno y/o CF₃, con la
reserva de que R₄ y R₅ no son juntamente fenilo, o formen
juntamente una cadena de metileno con 2 y 4 o 5 miembros, en
la que un grupo CH₂ puede estar sustituido eventualmente con
65 O, NH o N(CH₃).

R₆ = H o CH₃,

R₇ = H, CH₃ o C₂H₅,

R₈ = H, CH₃, C₂H₅ o fenilo,

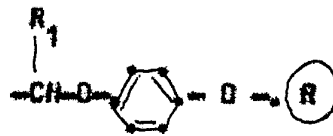
R₉ y R₁₀ son iguales o diferentes y significan (C₁-C₄)-alcoxi,
(C₁-C₄)-alcoholito, (C₁-C₄)-alcoholamino o di-(C₁-C₄)-alcoholo

70 lamino o constituyen juntamente un radical de la fórmula



R_{11} = (C₁-C₆)-alcoholo, (C₁-C₆)-halogenaalcoholo, C₃-, C₅- o C₆-
cicloalcoholo, (C₃-C₆)-alqueno, fenilo, (C₁-C₄)-alcoholifé-
nilo, (C₁-C₄)-alcoxilfenilo, halogenfenilo, trifluorometilfé-
nilo, nitrofenilo o un radical de la fórmula

75



así como

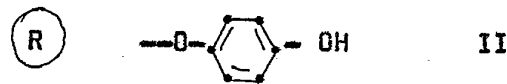
80 R_{12} = (C₁-C₄)-alcoholo o fenilo, que está sustituido eventualmente
una hasta tres veces con halógeno, CF₃, NO₂ y/o (C₁-C₄)-
alcoholo.

85 Los radicales alcoholo, alqueno y alquino expuestos
en los radicales R₁-R₃, R₁₁ y R₁₂ pueden ser tanto lineales como
también ramificados. "Halógeno" representa preferentemente cloro
o bromo. El radical naftilo-(2) está preferentemente insustituido
o sustituido con Cl, Br o CH₃ en posición 1 o 1,6. Son preferi-
dos como Z los radicales -COR₂, -CH₂OH y -CH₂O-COR₁₁ (q=0), en
los que a su vez R₂ significa preferentemente alcoholo o alcoxi-
alcoholo o R₁₁ significa alcoholo. Los compuestos de la fórmula I
90 son en su mayor parte nuevos, solamente el ácido 2-[4-(2-naftoxi)-
fenoxi]-propiónico es conocido a partir de la DT-OS 2 136 828 como
compuesto con propiedades lipido-reductoras. Objeto de la inven-
ción son por ello también compuestos de la fórmula I con excepción

95 de aquéllos en los que R_2 significa hidrógeno.

Los compuestos de la fórmula I pueden sintetizarse a partir de materiales de partida conocidos en sí, ó preparados según procedimientos conocidos, haciendo reaccionar compuestos de la fórmula II

100



o sus sales de metales alcalinos con compuestos de la fórmula



en los que R_1 y Z tienen significados mencionados anteriormente y M representa cloro, bromo, el grupo mesiloxi o un grupo bencensulfoniloxi sustituido eventualmente en el anillo aromático, y, si se desea, los compuestos obtenidos de la fórmula I se transforman en derivados correspondientes de la fórmula I mediante saponificación, esterificación, transesterificación, salificación, reducción, amidación, acilación, deshidratación, sulfhidrogenación, acetalización u oximación.

115 La reacción de II con III puede realizarse en disolventes próticos o apróticos (por ejemplo agua, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-metilpirrolidona, hexametiltriamida de ácido fosfórico, acetonitrilo, acetona, metiletilcetona, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, orto-diclorobenceno),

120 utilizándose o bien las sales de los β -naftoxi-fenoles, o en caso de empleo de los fenoles libres se procura la captación, de los ácidos resultantes mediante adición de agentes fijadores de ácidos. Las temperaturas de reacción y los tiempos de reacción requeridos son determinados ampliamente por los disolventes utilizados.

125 En caso de reacción de los β -naftoxi-fenoles con derivados de ácido halogenalcancarboxílico pueden utilizarse como medios de reacción disolventes dipolares apróticos, tales como acetona, metiletilcetona o acetonitrilo. En este caso el empleo de carbonatos de metales alcalinos, especialmente de carbonato de sodio o de potasio en cantidades equimolares o en un exceso reducido se manifiesta como ventajoso. La reacción se efectúa convenientemente a la temperatura de ebullición del disolvente correspondiente, los tiempos de reacción requeridos están comprendidos entre aproximadamente 3 horas y 30 horas. La estructura del fenol influye de manera notable sobre el tiempo de reacción y sobre la selección del disolvente.

135 La realización de la reacción descrita se prefiere también en caso de utilización de ésteres de ácido sulfónico, por ejemplo de los mesilatos o tosilatos como componente de esterificación - especialmente en la preparación de preparados ópticamente activos-. En acetona el tiempo de duración de la reacción puede ascender en este caso hasta 70 horas.

140 En caso de utilización de disolventes dipolares apróti

145 cos de alto punto de ebullición, tales como dimetilformamida,
dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-metilpirrolidona o hexametiltriamida de ácido fosfórico se eligen convenientemente temperaturas por debajo de la correspondiente temperatura de ebullición, ya que estos disolventes - especialmente en presencia de bases - a presión normal se llevan a ebullición en
150 parte ya con notable descomposición. Se eligen preferentemente temperaturas comprendidas entre 90° y 160°C, los tiempos de reacción ascienden en este caso con frecuencia solo a unos pocos minutos hasta aproximadamente 2 - 3 horas. Como bases auxiliares - utilizadas en proporciones preferentemente equimolares - son adecuadas aquí además de los carbonatos de metales alcalinos también
155 hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, especialmente hidróxido de sodio y de potasio.

Utilizando los fenoles en forma de sus sales, por ejemplo como fenolatos de sodio o de potasio, son adecuados, disolventes aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno así como
160 compuestos aromáticos clorados, tales como clorobenceno o ortodichlorobenceno como medios de reacción. A temperaturas de 80° hasta 160°C se necesitan generalmente tiempos de reacción comprendidos entre 1 y 6 horas. El empleo de una base no es necesario
165 en estos casos.

Según los métodos mencionados, utilizando los componentes de síntesis correspondientes de la fórmula III el mayor número de los β -naftil-feniléteros conforme a la invención son direc

tamente accesibles en buenos rendimientos. En casos especiales
170 se requiere o es ventajoso preparar los derivados deseados me-
diante transformación secundaria de compuestos obtenidos en la
primera etapa. Estas transformaciones secundarias se efectúan
con ayuda de procedimientos conocidos por la bibliografía. Así
ácidos libres de la fórmula I ($Z = -COOH$) se transforman poste-
riormente en aldehidos ($Z = -CHO$), en ésteres ($Z = COOR_2$), en es-
175 las ($Z = -COOCat$), en amidas ($Z = -CON \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix}$), en hidrazidas
($Z = -CONR_6-N \begin{matrix} R_7 \\ R_8 \end{matrix}$) o en ésteres tiólicos ($Z = -COSR_2$); para ello
se forman por ejemplo a partir de los ácidos libres primeramente
los halogenuros de ácidos y se reducen éstos con hidrógeno exóti-
180 do catalíticamente según Rosenmund (\longrightarrow aldehidos) o se hacen
reaccionar los halogenuros de ácidos con alcoholes (\longrightarrow éste-
res), aminas (\longrightarrow amidas), con hidrazinas (\longrightarrow hidrazidas) o
con mercaptanos (\longrightarrow ésteres tiólicos). Los ésteres de ácidos
($Z = -COOR_2$) perfectamente accesibles según el procedimiento di-
recto pueden saponificarse, si se desea, y los ácidos obtenidos
185 se transforman de la manera anterior en otros derivados funcio-
nales. Nitrilos ($Z = -CN$) pueden obtenerse mediante deshidratación
de amidas ($Z = -CONH_2$) por medio de $POCl_3$ o P_2O_5 y por su parte
transformarse con H_2S en tioamidas ($Z = -CSNH_2$).

190 A partir de ésteres, mediante reacción directa con
aminas o hidrazinas, pueden obtenerse las amidas o hidrazidas.
La reducción de los ésteres con hidruros metálicos, por ejemplo
 $LiAlH_4$, proporciona alcoholes ($Z = -CH_2OH$), los cuales a su vez

195 pueden transformarse con agentes de acilación correspondientes en ésteres de ácidos carboxílico ($Z = -CH_2-O-COR_{11}$), ésteres de ácido carbámico ($Z = -CH_2-O-CO-N \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix}$) o en ésteres de ácido sulfónico ($Z = -CH_2-OSO_2R_{12}$). Finalmente a partir de los aldehídos ($Z = -CHO$), mediante reacción con alcoholes, mercaptanos, aminas primarias o secundarias pueden prepararse sus acetales, mercaptales, bases de Schiff o aminaes ($Z = -CH \begin{matrix} R_9 \\ R_{10} \end{matrix}$).

205 Los β -naftil-feniléteres de la fórmula I son en todos los casos, en los que $R_1 \neq H$, racematos, es decir mezclas ópticamente inactivas de dos componentes enantiómeros (= ópticamente activos) con sentido de giro opuesto, constituyendo el átomo de carbono que se encuentra entre O y $(CH_2)_q$ centro de la quiralidad. Se ha hallado sorprendentemente que los D-enantiómeros son eficaces de manera especialmente herbicida. Por esta razón la invención presente se refiere tanto a los racematos ópticamente inactivos como también a los enantiómeros ópticamente activos, especialmente a su forma D.

215 Se obtienen los isómeros de la fórmula I ópticamente activos por ejemplo, utilizando como sustancias de partida de la fórmula III compuestos ópticamente activos, cuyos centro quiral está contiguo al radical M.

Las formas enantiómeras de los compuestos según fórmula I son además accesibles mediante desdoblamiento de los racematos en sus antípodas empleando sustancias auxiliares ópticamente

220 activas. Para la realización de esta operación los derivados
se transforman en una forma adecuada para la separación, en la
mayor parte de los casos en los ácidos libres. La reconducción
posterior al derivado de partida o a otros derivados deseados
es posible según métodos químicos conocidos.

225 Los agentes conforme a la invención se distinguen por
un buen efecto herbicida contra malas hierbas en el procedimiento
anterior y posterior al brote. De los derivados de ácido fenoxi-
fenoxi-alcancarboxílico conocidos a partir de los DT-05 22 23 894
y 26 01 548 se distinguen los nuevos compuestos por un efecto
adicional, claramente marcado contra malas hierbas dicotiledóneas.

230 También en elevadas dosificaciones los agentes son cog
patibles frente a muchas plantas de cultivo importantes. Por ello
son adecuados como herbicidas selectivos en cultivos agrícolas
y de jardinería. Pueden combinarse con otros herbicidas, insecti-
cidas y fungicidas.

235 Los agentes contienen las sustancias activas de la fórm
ula I generalmente en 2 hasta 95 por ciento en peso. Pueden uti-
lizarse en forma de polvos humectables, concentrados emulsionables,
soluciones rociables, agentes para espolvorear o granulados en
los preparados usuales.

240 Polvos humectables son preparados dispersables homogé-
neamente en agua, que, junto a la sustancia activa, además de una
sustancia de dilución o sustancia inerte, contienen todavía agen-
tas humectantes, por ejemplo alcohilfenoles polioxetilados, oleila

245 minas, estearilaminas, alcohol sulfonatos o alcoholifenil-sulfonatos polioxetilados y agentes dispersantes, por ejemplo sodio ligninsulfónico, sodio 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfónico o también sodio oleilmetilteurfínico.

250 Concentrados emulsionables se obtienen mediante solución de la sustancia activa en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también compuestos aromáticos de alto punto de ebullición y adición de un agente humectante no iónico, por ejemplo un alcoholfenol polioxetilado o de una oleilamina o estearilemina polioxetilada.

255 Agentes para espolvorear se obtienen mediante coitura-ción de la sustancia activa con sustancias sólidas, finamente distribuidas, por ejemplo talco, arcillas naturales, tales como caolín, bentonita, pirofilita o tierra de infusorios.

260 Granulados pueden prepararse mediante pulverización de la sustancia activa sobre material inerte granulado, capaz de adsorción, o mediante aplicación de concentrados de sustancia activa por medio de agentes adhesivos, por ejemplo polialcohol vinílico, sodio poliacrílico, o también aceites minerales sobre la superficie de sustancias de vehículo, tales como arena, caolinitas, o de material inerte granulado. También pueden prepararse sustancias activas adecuadas de la manera usual para la 265 preparación de granallas de fertilizantes - si se desea en mezcla con fertilizantes.

En el caso de los agentes herbicidas las concentracio-

270 nes de las sustancias activas en las formulaciones usuales pueden ser diferentes. En polvos humectables varía la concentración de sustancia activa por ejemplo entre 10% y 95 %, el resto consta de los aditivos de formulación indicados anteriormente. En el caso de concentrados emulsionables la concentración de sustancia activa es aproximadamente de 10% hasta 80%. Formulaciones 275 pulverulentas contienen la mayor parte de las veces 5 hasta 20% de sustancia activa, soluciones rociables aproximadamente 2 hasta 20 %. En el caso de granulados el contenido de sustancia activa depende en parte de si el compuesto activo está presente en forma líquida o sólida y de qué agentes auxiliares de granulación, sustancias de carga etc. se emplean. 280

Para la utilización los concentrados usuales en el comercio se diluyen eventualmente de manera usual, por ejemplo en el caso de polvos humectables y concentrados emulsionables por medio de agua. Preparados pulverulentos y granulados así 285 como soluciones rociables no se diluyen más, antes de la utilización, con sustancias inertes adicionales. Con las condiciones externas, tales como temperatura, humedad etc., varía la cantidad de aplicación requerida. Esta puede oscilar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 0,05 y 10,0 kg/ha o más de 290 sustancia activa, preferentemente está sin embargo entre 0,1 y 5 Kg/ha.

Ejemplos de preparación

Los compuestos conforme a la invención son muchas veces aceites

295

altamente viscosos, sólo difícilmente destilables. Para la identificación están expuestos en relación con estos productos en la tabla 2 los datos de RMN. En el caso de sustancias sólidas está indicado el punto de fusión.

Ejemplo 1:

300

Ester metílico de ácido 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico

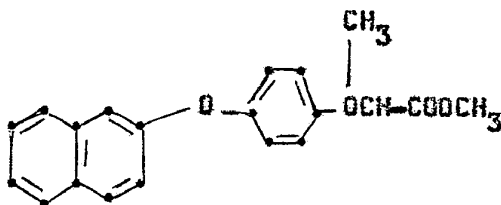
305

En una suspensión agitada a 100°C de 25,8 g (0,1 moles) de sodio-4-(2-naftoxi)-fenolato seco en 100 ml de xileno se incorporan gota a gota en 15 minutos 12,3 g (0,1 moles) de éster metílico de ácido 2-cloropropiónico. Después de la terminación de la adición se eleva la temperatura lentamente a 140°C y a continuación se calienta durante 5 horas a ebullición a reflujo. Después del enfriamiento, el cloruro de sodio resultante se separa mediante extracción por agitación de la fase de xileno con agua; se retira el disolvente separando por destilación y se fracciona el residuo en alto vacío.

310

Se obtienen 29,6 g (92% de la teoría) de éster metílico de ácido 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico del punto de fusión de 91° hasta 93°C.

315

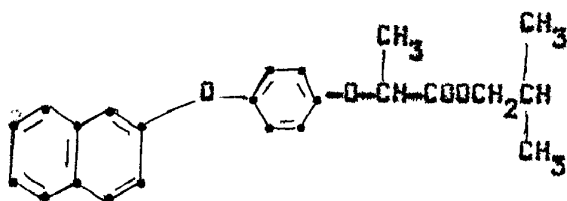


Ejemplo 2:

Ester isobutilico de ácido 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico

Una mezcla de 11,8 g (0,05 moles) de 4-(2-naftoxi)-fenol, 10,5 g
320 (0,05 moles) de éster isobutílico de ácido 2-bromopropiónico y
6,9 g (0,05 moles) de carbonato de potasio anhidro, pulverizado,
se calienta en 100 ml de acetona durante 18 horas a ebullición
a reflujo. Después del enfriamiento se filtra con succión de la
mezcla salina de bromuro de potasio/bicarbonato de potasio, se
325 retira la acetona mediante separación por destilación y se obtie-
nen como residuo 16,9 g (93 % de la teoría) de éster isobutíli-
co de ácido 2-4-(2-naftoxi)-fenoxi7-propiónico. Mediante desti-
lación en alto vacío o mediante cromatografía puede purificarse
el producto bruto. Datos de RMN, véase tabla 2.

330



Ejemplo 3

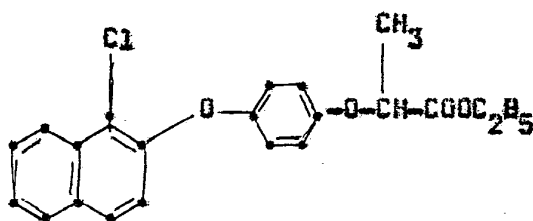
335 Éster etílico de ácido 2-4-(1-cloro-2-naftoxi)-fenoxi7-propió-
nica

Una mezcla de 16,3 g (0,060 moles) de 4-(1-cloro-2-naftoxi)-fenol
11,4 g (0,063 moles) de éster etílico de ácido 2-bromopropiónico
y 8,7 g (0,063 moles) de carbonato de potasio anhidro, pulveri-
340 zado, se calienta a ebullición a reflujo en 100 ml de acetona
durante 30 horas. Después del enfriamiento se filtra con succión
de la mezcla salina de bromuro de potasio/bicarbonato de potasio
resultante. El residuo remanente después de separar el disolven

345. te por evaporación se recoge en cloroformo y se filtra para la purificación sobre una capa de gel de sílice.

Después de retirar el cloroformo mediante separación por destilación se obtienen 20,6 g (93 % de la teoría) de éster etílico de ácido 2-[4-(1-cloro-2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico. Datos de RMN, véase tabla 2.

350



355

Ejemplo 4

Éster etílico de ácido D-(+)-2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico

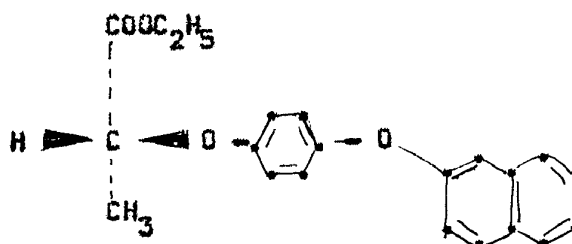
Una mezcla de 11,5 g (48,7 milimoles) de 4-(2-naftoxi)-fenol, 13,7 g (50,4 milimoles) de tosilato de éster etílico de ácido L-(-)-láctico y 7,4 g (53,6 milimoles) de carbonato de potasio anhidro, pulverizado, se calienta en 80 ml de acetonitrilo durante 25 horas a ebullición a reflujo. Después del enfriamiento se filtra con succión de la mezcla salina de toluensulfonato de potasio/bicarbonato de potasio resultante, se retira el disolvente mediante evaporación y se purifica el éster etílico de ácido D-(+)-2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico después de recoger en cloruro de etileno mediante cromatografía sobre gel de sílice. Se obtienen 12,9 g (79 % de la teoría) de producto purificado con un valor de giro de $[\alpha]_D^{25} = 18,4^{\circ}$ (1 m en clg

360

365

roformo) en forma de sustancia no cristalina.

370 Datos de RMN, véase tablę 2.

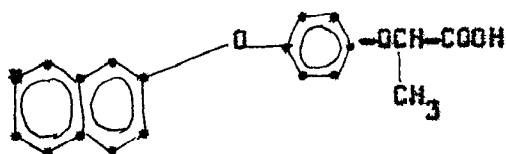


Ejemplo 5

Acido 2-(4-(1-metil-2-naftoxi)-fenoxi)-propiónico

380 15,8 g (50 milimoles) de éster metílico de ácido 2-(4-(1-metil-2-naftoxi)-fenoxi)-propiónico (ejemplo 36) se disuelven en 100 ml de metanol y se saponifican mediante adición de 200 ml de lejía de sosa 2 n a temperatura de ebullición. Separación del metanol por destilación y acidificación proporcionan 15,4 g de ácido 2-(4-(1-metil-2-naftoxi)-fenoxi)-propiónico del punto de fusión de 112 hasta 117°C.

385

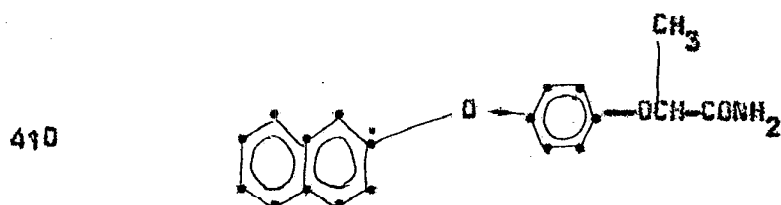


Ejemplo 6

390 2-(4-(2-naftoxi)-fenoxi)-propionésida

30,8 g (0,01 moles) de ácido 2-(4-(2-naftoxi)-fenoxi)-propiónico (ejemplo 60) se disuelven en 200 ml de benceno y después

395 de la adición de 14,3 g (0,12 moles) de cloruro de tionilo me-
diante calentamiento de 8 horas de duración a ebullición a refluj
je se transforma en el cloruro de ácido. Mediante separación
por destilación del cloruro de tionilo excedente y del xenceno
se obtienen 32,7 g de cloruro de ácido bruto. Este se disuelve
en 60 ml de tolueno y se añade gota a gota a temperatura ambien
400 te a una solución de tolueno amoniacal. Se agita posteriormente
con introducción constante de amoníaco durante 2 horas, calentán
dose finalmente a aproximadamente 80°C. Se filtra con succión el
precipitado después del enfriamiento, se lava con agua y se se-
ca. Se obtienen 24,3 g (83 % de la teoría) de 2-[4-(2-naftoxi)-
405 fenoxi]-propionemida del punto de fusión de 147 hasta 148°C. A
partir del producto filtrado puede obtenerse una fracción adicio
nal de 3,6 g (12 %) del producto.

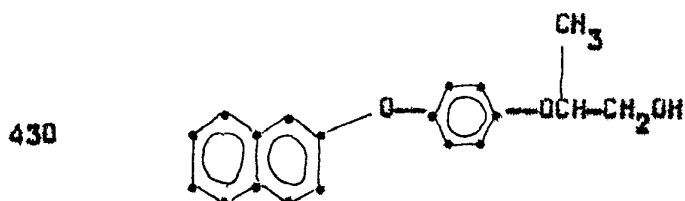


Ejemplo 7

2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-n-propionel

415 Una solución de 32,2 g (0,1 moles) de éster metílico de ácido
2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico (ejemplo 1) se disuelven en
100 ml de tetrahidrofurano y dentro de 1,5 horas se añade gota
a gota a una suspensión calentada a 65°C de 3,9 g (0,1 moles)

de cloruro de litio aluminio en 50 ml de tetrahidrofurano. A con-
tinuación se calienta durante 1 hora a ebullición a reflujo,
420 se enfría después de esto y se añaden gota a gota para la descom-
posición del hidruro de litio aluminio excedente 20 ml de éter
etilico de ácido acético, a continuación 60 ml de agua. Después
de acidificar con ácido sulfúrico y separar la fase acuosa se
separa por evaporación el tetrahidrofurano, se recoge el residuo
425 en cloroformo, se lava con agua, se seca y se retira el disolven-
te. Permanecen 24,8 g (84 % de la teoría) de 2-[2-naftoxi]-feno-
xi-7-n-propanol, $n_D^{20} = 1,6173$.



Ejemplo B

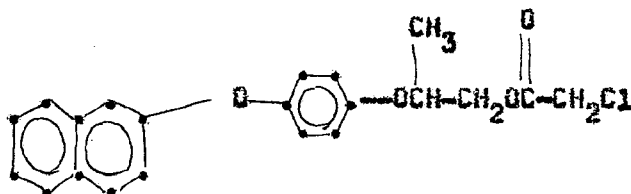
Cloroacetato de 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-n-propanol

10,0 g (34 milimoles) de 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-n-propanol
435 se disuelven juntamente con 4,0 g (40 milimoles) de trietilami-
na en 50 ml de tolueno. A esta solución se añade gota a gota en
el espacio de 40 minutos a temperatura ambiente una solución de
4,2 g (37 milimoles) de cloruro de cloroacetilo. Después de ter-
minada la adición se calienta durante 6 horas a 100°C. Se filtra
440 con succión después del enfriamiento del producto precipitado
de clorhidrato de trietilamonio resultante y se lava el produc-

to filtrado con ácido clorhídrico 2 n y agua. La solución de tolueno se filtra sobre 50 g de gel de sílice; se separa el disolvente por destilación a presión reducida y se obtienen 10,7 g (85 % de la teoría).

Cloroacetato de 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-n-propilo en forma de sustancia no cristalina, $n_D^{20} = 1,5980$.

450



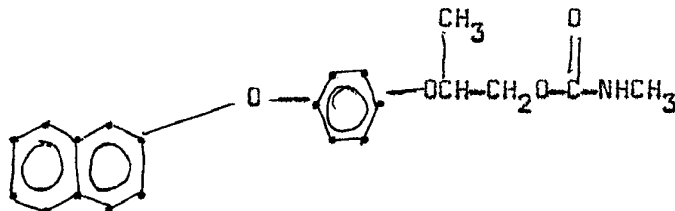
Ejemplo 9

Carbonato de N-metil-O- { 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-n-propilo }

10,3 g (35 milimoles) de 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-n-propanol se disuelven en 50 ml de tolueno y después de la adición de 2 ml de trietilamina se mezclan con 2,2 g (39 milimoles) de N-metilisocianato a temperatura ambiente. Se calienta en el espacio de una hora a 100°C y se agita posteriormente a esta temperatura durante 5 horas. Después del enfriamiento se diluye con 100 ml de tolueno y a continuación se lava con ácido clorhídrico 2 n y agua. El secado y evaporación del disolvente proporcionan 11,7 g (95 % de la teoría) de carbonato de N-metil-O- { 2-[2-naftoxi)-fenoxi]-n-propilo } en forma de sustancia no cristalina.

$n_D^{20} = 1,5981$.

465



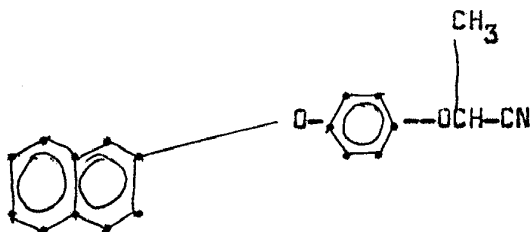
Ejemplo 10

470

2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propionitrilo

2,0 g (6,5 milimoles) de 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propionámda se disuelven con calentamiento en 30 ml de tolueno y después de la adición de 9,6 g (8,0 milimoles) de cloruro de tionilo mediante calentamiento de 20 horas de duración a ebullición a reflujo se transforma en el nitrilo. Se separa por destilación el cloruro de tionilo no reaccionado y el tolueno, se recoge el residuo en 260 ml de cloroformo y se filtra sobre 20 g de gel de sílice. Después de separar por evaporación el cloroformo permanecen 1,8 g (96 % de la teoría) de 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propionitrilo del punto de fusión de 93 hasta 94°C.

480



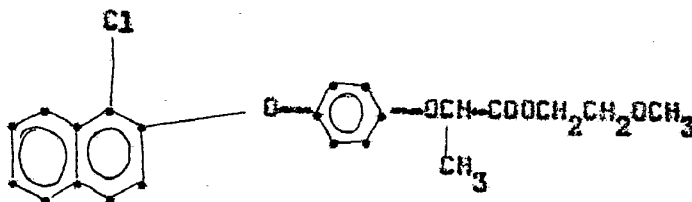
485

Ejemplo 11

Ester 2-metoxietílico de ácido 2-[4-(1-cloro-2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico

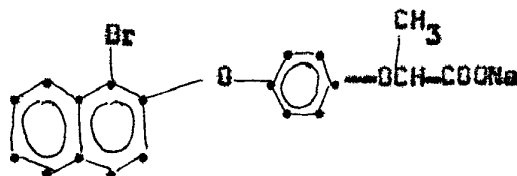
14,3 g (40 milimoles) de éster metílico de ácido 2-4-(1-cloro-2-
490 naftoxi)-fenoxi-7-propiónico (ejemplo 39) se calientan a 100°C
durante 7 horas en 150 ml de etilenglicolmonometiléter en pre-
sencia de 1 ml de ácido sulfúrico concentrado, separándose conti-
nuamente por destilación el metanol resultante. Se retira el
etilenglicolmonometiléter excedente por destilación a presión re-
495 ducida, se recoge el residuo en cloroformo y se lava con agua
hasta dejar exento de ácido. Después de separar el disolvente por
evaporación permanecen 15,6 g (97 % de la teoría) de éster 2-met-
xi-etílico de ácido 2-4-(1-cloro-2-naftoxi)-fenoxi-7-propiónico
en forma de sustancia no cristalina con $n_D^{20} = 1,5072$.

500



Ejemplo 12

505 Sal sódica de ácido 2-4-(1-bromo-2-naftoxi)-fenoxi-7-propiónico
9,0 g (23,3 milimoles) de ácido 2-4-(1-bromo-2-naftoxi)-fenoxi-7-
propiónico (ejemplo 71) se disuelven en 70 ml de etanol y se mez-
clan con 3,5 g de una solución de hidróxido de sodio acuosa al
27 % (23,6 milimoles). Se destila la sal sódica del ácido
510 2-4-(1-bromo-2-naftoxi)-fenoxi-7-propiónico con un punto de fu-
sión de 170°C.

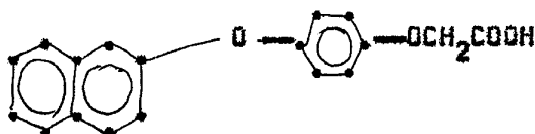


515 Ejemplo 13

Ácido 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-acético.

24,9 (79 milimoles) de sal sódica de ácido 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-acético (ejemplo 58) se suspenden en 250 ml de ácido sulfúrico 2 n. Mediante calentamiento de 15 minutos de duración a 90°C la sal se transforma en el ácido libre. Mediante filtración con succión se obtienen 23,4 g (100 %) de ácido 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-acético del punto de fusión de 142,5 hasta 143°C.

525



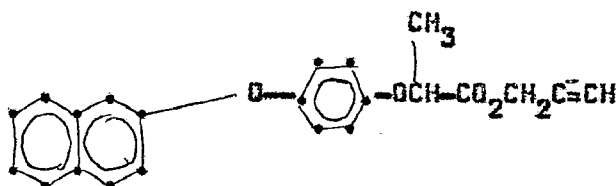
Ejemplo 14

Ester propionílico de ácido 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico

13,2 g (43 milimoles) de ácido 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico (ejemplo 50) se disuelven en 100 ml de benceno y después de la adición de 6,1 g (52 milimoles) de cloruro de tionilo mediante calentamiento de 8 horas de duración a ebullición a refluj se transforma en el cloruro de ácido. Mediante separación del cloruro de tionilo excedente y del benceno por destilación se obtienen 14,0 g de cloruro de ácido bruto. Este se disuelve en

535 30 ml de tolueno y se añade gota a gota a temperatura ambiente en 30 minutos a una solución de 2,9 g (52 milimoles) de alcohol propargílico y 6,5 g (65 milimoles) de trietilamina en 30 ml de tolueno. Se calienta durante 2,5 horas a ebullición a reflujo, se filtra con succión del producto precipitado después del
540 enfriamiento y se lava el producto filtrado con agua. Después del secado y separación por evaporación del disolvente se obtienen 12,6 g (86 % de la teoría) de éster propargílico de ácido 2-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico, $n_D^{20} = 1,5915$. Trazas eventualmente presentes del ácido libre se eliminan mediante
545 filtración de una solución del éster en cloroforma sobre gel de sílice.

550

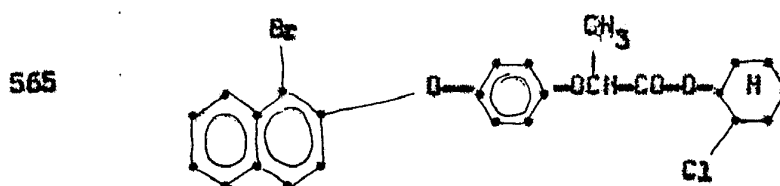


Ejemplo 15

Éster 2-clorociclohexílico de ácido 2-[4-(1-bromo-2-naftoxi)-fenoxi]-propiónico

29,0 g (75 milimoles) de ácido 2-[4-(1-bromo-2-naftoxi)-fenoxi]-
555 propiónico (ejemplo 71) se disuelven en 150 ml de tolueno. Se añaden 10,6 g (75 milimoles) de 2-cloro-ciclohexanol así como 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado y se calienta durante 4 horas a ebullición a reflujo, separándose el agua resultante

560 por medio de un separador de agua. Después del enfriamiento y dilución con 100 ml de tolueno se lava a neutralidad con agua y después del secado sobre sulfato de sodio se separa el tolueno por destilación. Permanecen 30,4 g (80 % de la teoría) Espectro de RMN; véase tabla 2.

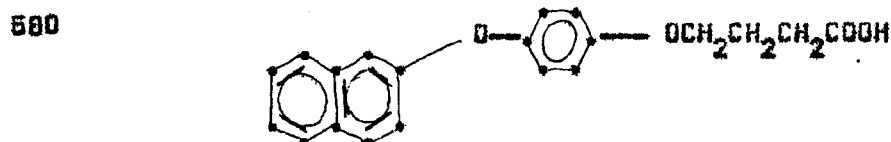


Ejemplo 16

Acido 4-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]n-butírico

570 Se preparará mediante calentamiento de 23,6 g (0,10 moles) de 4-(2-naftoxi)-fenilo con 50 ml de lejía de sosa 2 n (0,10 moles) en 100 ml de dibutil-diglicoléter a 120°C la sal sódica de 4-(2-naftoxi)-fenol; a continuación se separa por destilación el agua presente.

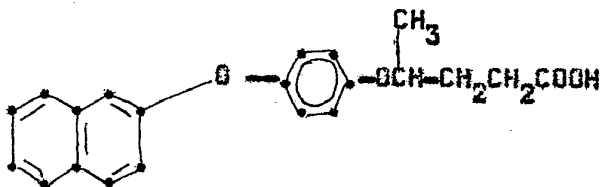
575 Se añaden 9,5 g (0,11 moles) de γ -butirolactona y se calientan durante 6 horas a 150°C. El dibutilglicoléter se separa por destilación a presión reducida y el residuo se recoge en agua con calentamiento. Mediante acidificación se obtiene el ácido de 4-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]n-butírico.



Ejemplo 17.

Acido 4-[4-(2-naftoxi)-fenoxi]-n-valérico

Correspondiendo a la prescripción del ejemplo 16 se obtienen
585 compuestos empleando 11,0 g (0,11 moles) de γ -valerolactona
mediante calentamiento de 6 horas de duración a 180°C.



590 Empleando correspondientes sustancias de partida se obtienen
de manera análoga los compuestos siguientes:

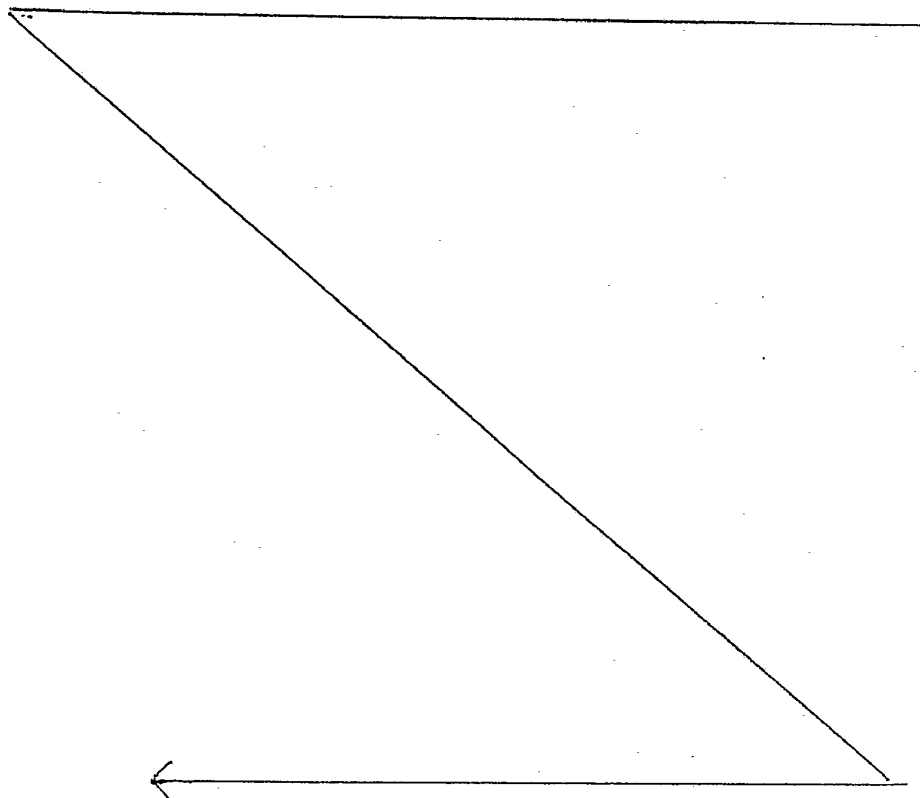


Table 1


Ejemplo No	R	R ₁	-(CH ₂) _n -Z	Datos físicos	Preparado según ejemplo
595	2-naftilo	H	COOC ₂ H ₅	Véase tabla 2	2
19	2-naftilo	H	CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅		2
20	2-naftilo	CH ₃	COOC ₂ H ₅	Véase tabla 2	2
21	2-naftilo	CH ₃	COO-n-C ₃ H ₇	Véase tabla 2	2
22	2-naftilo	CH ₃	COO-1-C ₃ H ₇	Véase tabla 2	2
23	2-naftilo	CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ Cl		2
24	2-naftilo	CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ CH(OCH ₃)CH ₃		2
25	2-naftilo	CH ₃	COOCH ₂ - 		2
26	2-naftilo	CH ₃	CH ₂ CH ₂ COOCH ₃		2
27	2-naftilo	CH ₃	CONH ₂		6
28	2-naftilo	CH ₃	CON(CH ₃) ₂		6
29	2-naftilo	CH ₃	CON(C ₂ H ₅) ₂		6
30	2-naftilo	CH ₃	CHO		
31	2-naftilo	CH ₃	CS-NH ₂		
32	2-naftilo	CH ₃	COONH ₄		12
33	2-naftilo	CH(CH ₃) ₂	COO-1-C ₃ H ₇		2

Tabla 1 (Continuación)

Ejemplo No	R ₁	R ₂	-(CH ₂) _q -Z	Datos físicos	Preparado según ejemplo
615	34	5,6,7,8-tetrahidro-2-naftilo	CH ₃ COOCH ₃	Véase tabla 2	2
	35	5,6,7,8-tetrahidro-2-naftilo	CH ₃ COO-1-C ₄ H ₉	Véase tabla 2	2
	36	1-metilo-2-naftilo	CH ₃ COOCH ₃	Véase tabla 2	2
620	37	1-metilo-2-naftilo	CH ₃ COO-1-C ₄ H ₉	Véase tabla 2	2
	38	1-cloro-2-naftilo	H CH ₂ CH ₂ -COO-1-C ₃ H ₇		2
	39	1-cloro-2-naftilo	CH ₃ COOCH ₃	Véase tabla 2	2
	40	1-cloro-2-naftilo	CH ₃ COO-1-C ₄ H ₉	Véase tabla 2	2
625	41	1-cloro-2-naftilo	CH ₃ COO-n-C ₆ H ₁₁	Véase tabla 2	2
	42	1-cloro-2-naftilo	CH ₃ COO-1-C ₅ H ₁₁	Véase tabla 2	2
	43	1-cloro-2-naftilo	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	Véase tabla 2	6
	44	1-cloro-2-naftilo	CH ₃ CH ₂ OCOCNC1 ₂		8

Tabla I (Continuación)

Ejemplo No	R	R ₁	-(CH ₂) _q -Z	Datos físicos	Preparado según ejemplo
630	1-cloro-2-naftilo	CH ₃	CH ₂ COOC ₆ H ₅		8
635	1-cloro-2-naftilo	CH(CH ₃) ₂	COO-1-C ₄ H ₉		2
	1-bromo-2-naftilo	CH ₃	COOCH ₃	n _D ²⁰ : 1,6160	2
	1-bromo-2-naftilo	CH ₃	COO-1-C ₄ H ₉	n _D ²⁰ : 1,5875	2
640	1-bromo-2-naftilo	CH ₃	CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅		2
	1-bromo-2-naftilo	CH ₃	CO-NHC ₆ H ₅		6
645	6-bromo-2-naftilo	CH ₃	COOCH ₃	Véase tabla 2	2
	6-bromo-2-naftilo	CH ₃	COO-1-C ₄ H ₉	Véase tabla 2	2
	6-bromo-2-naftilo	CH ₃	COOK	P. de fusión. 140-150° (descomposición)	12

Tabla 1 (Continuación)


Ejemplo No	R	R ₁	-(CH ₂) _q -Z	Datos físicos	Preparada según ejemplo
650	54	1,6-dibromo-2-naftilo	H COOC ₂ H ₅		2
	55	1,6-dibromo-2-naftilo	CH ₃ COOCH ₃	P. de fusión. 103-105°C	2
	56	1,6-dibromo-2-naftilo	CH ₃ COO-1-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ : 1,5940	2
	57	1,6-dibromo-2-naftilo	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOCH ₃		2
655	58	2-naftilo	H COONa	P. de fusión 250° (descomposición)	12
	59	"	" 	P. de fusión. 62-67°	6
	60	"	CH ₃ COOH	P. de fusión 130°	5
	61	"	" COO CH ₂ CHClCH ₂ Cl	n _D ²⁰ : 1,5968	11
660	62	"	" CH ₂ CH ₂ OCOCCL ₃	n _D ²⁰ : 1,5939	8
	63	"	" CH ₂ CH ₂ OCOC ₆ H ₄ Cl(p)	P. de fusión 75-79°	0
	64	1-metilo-2-naftilo	" COO-NH ₂ (CH ₃) ₂	Acidito	12
	65	"	" CONHC ₆ H ₄ Cl(p)	Véase tabla 2	6
665	66	1-cloro-2-naftilo	" COOH	P. de fusión 126.5-127°	5

Tabla 1 (Continuación)


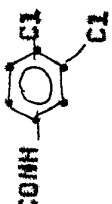

Ejemplo NR	R	R ₁	-(CH ₂) _q -Z	Datos físicos	Preparados según ejemplo	
670	67	1-cloro-2-naftilo	CH ₃	COOMe	P. de fusión > 250° (descomposición) n _D ²⁰ : 1,5581	12
	68	"	"	COO 	n _D ²⁰ : 1,5581	14
	69	"	"	CONHC ₆ H ₅	Véase tabla 2	6
	70	"	"	CONH 	Véase tabla 2	6
675	71	1-bromo-2-naftilo	"	COOH	P. de fusión 109-115°	5
	72	6-bromo-2-naftilo	"	COOH	P. de fusión. 127°	5
	73	"	"	COO 	Véase tabla 2	11
	74	"	"	CON(CH ₃) ₂	n _D ²⁰ : 1,6125	6
680	75	"	"	CON(CH ₂ CH=CH ₂) ₂	n _D ²⁰ : 1,608	6

Tabla 2: Datos de 60 MHz - ¹H de RMN para la caracterización de compuestos individuales a partir de la serie de ejemplos de preparación.

Desplazamiento químico δ [ppm], relativamente a TMS como patrón interno, en CDCl₃ (entre paréntesis multiplicidad o intensidad relativa de las señales)

Ejemplo	-CH ₃	-CH ₂ -	-CH	-OCH ₃	-OCH ₂ -	-OCH-	H aromático
2	0,85(d,6) 1,65(d,3)		1,90(sept.,1)		3,95(d,2)	4,90(q,1)	6,95-7,90(m,11)
3	1,25(t,3) 1,65(d,3)				4,20(q,2)	4,70(q,1)	6,70-7,95(m,9) 8,15-8,45(m,1)
4	1,25(t,3) 1,65(d,2)				4,25(q,2)	4,75(q,11)	6,75-7,95(m,11)
18	1,30(t,3)				4,25(q,2) 4,55(s,2)		6,80-7,95(m,11)
20	1,30(t,3) 1,70(d,3)				4,25(q,2)	4,80(q,1)	6,80-8,05(m,11)
21	0,95(t,3) 1,75(d,3)	~ 1,75(q,2)			4,20(t,2)	4,80(q,1)	6,80-8,05(m,11)
22	1,10-1,45(2d,6) 1,70(d,3)					4,70(q,1)	6,80-8,05(m,11)

685

690

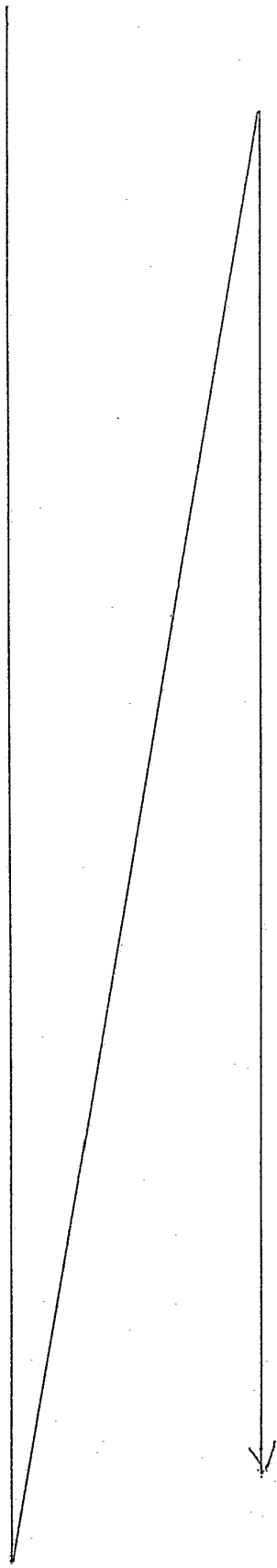
695

Tabla 2. (Continuación)

700	Ejemplo Nº	-CH ₃	-CH ₂ -	-CH	-OCH ₃	-OCH ₂ -	-OCH-	H _{aromático}
	34	1,60(d,3)	1,70-1,90(m,4) 2,70(ancho,m,4)		3,75(s,3)		4,75(q,1)	6,60-7,30(m,7)
	35	0,90(d,6) 1,60(d,3)	1,60-1,90(m,4) 2,70(ancho,m,4)	1,95(m,1)		3,95(d,2)	4,75(q,1)	6,60-7,30(m,7)
705	36	1,55(d,3) 2,50(s,3)			3,70(s,3)		4,70(q,1)	6,75-8,10(m,10)
	37	0,90(d,6) 1,55(d,3) 2,55(d,3)		1,90(sept,1)		3,90(d,2)	4,70(q,1)	6,75-8,10(m,10)
	39	1,60(d,3)			3,80(s,3)		4,70(q,1)	6,80-8,00(m,9) 8,10-8,40(m,1)
710	40	0,80(d,6) 1,60(d,3)		1,90(sept,1)		3,90(d,2)	4,65(q,1)	6,60-7,90(m,9) 8,00-8,35(m,1)
	41	0,60-2,00(m,12)				5,20(t,2)	4,70(q,1)	6,75-7,95(m,9) 8,15-8,50(m,1)
	42	0,65-1,95(m,13)				4,20-5,25(m,2)		6,70-8,00(m,9) 8,15-8,45(m,1)
715	51	1,60(d,3)			3,80(s,3)		4,75(q,1)	6,70-7,95(m,10)
	52	0,85(d,6) 1,60(d,3)		1,95(sept,1)		3,95(d,2)	4,70(q,1)	6,70-7,90(m,10)

Tabla 2 (Continuación)

Ejemplo No	-CH ₃	-CH ₂ -	-CH-	-OCH ₃	-OCH ₂ -	-OCH-	H aromático
43	1,6 (d,3) 3,0 (d,6)					4,9 (q,1)	6,9-6,4 (m,10)
65	1,5-1,7 (d,3) 2,55 (q,3)					4,75 (q,1) NH: 3,75 (q,1)	6,75-6,3 (m,14)
69	1,6 (d,3)					4,5-5,0 (q,1) NH: 6,1	6,6-6,4 (m,15)
70	1,6 (d,3)					4,75 (q,1) NH: 4,5 (q,1)	6,4-6,4 (m,13)
15	1,6 (d,3)	1,0-2,5 (ancho, m,8)				4,75 (q,1) 3,5-4,3 (1) 4,5-5,1 (1)	6,7-6,0 (m,9) 6,2-6,05 (m,1)
73	1,0-2,4 (m,13)					4,5-5,0 (m,2)	7,0-6,0 (m,10)



EJEMPLOS DE FORMULACION

Ejemplo A:

730 Un concentrado emulsionable se obtiene a base de
15 partes en peso de sustancia activa
75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente
y 10 partes en peso de nonilfenol oxetilado (10 AEO) como emul
gente.

735 Ejemplo B:

Un polvo humectable fácilmente dispersable en agua se obtiene,
mezclando

25 partes en peso de sustancia activa
64 partes en peso de cuarzo que contiene caolín como sustancia
740 inerte
10 partes en peso de potasio ligninsulfónico
y 1 parte en peso de sodio oleilmetiltaurínico como agente
humectante y dispersante y se molitura en
un molino de espigas.

745 Ejemplo C:

Un agente para espolvorear se obtiene, mezclando

10 partes en peso de sustancia activa
y 90 partes en peso de talco como sustancia inerte
y se tritura en un molino de percusión.

750 Ejemplo D:

Un granulado consta por ejemplo de aproximadamente
2-15 partes en peso de sustancia activa

98-85 partes en peso de materiales para granulado inertes, tales como atapulgita, piedra pómez y arena de cuarzo.

755

EJEMPLOS BIOLÓGICOS

Ejemplo I.

Compuestos conforme a la invención en forma de dispersiones acuosas de concentrados de polvo rociable se rociaron sobre tiestos de flores después de la siembra de malas hierbas y a continuación se observaron y se apreciaron visualmente en lo que se refiere a su efectividad herbicida. La apreciación se efectúa según el esquema de Bolle (Nachrichtsblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienst 16, 1964, 92-94):

760

765

Cifra de valor	Efecto perjudicial en % sobre	
	malas hierbas	plantas de cultivo
1	100	0
2	97,5 hasta < 100	0 hasta > 2,5
3	95 " < 97,5	2,5 " > 5
4	90 " < 95	5 " > 10
5	85 " < 90	10 " > 15
6	75 " < 85	15 " > 25
7	65 " < 75	25 " > 35
8	32,5 " < 65	35 " > 67,5
9	0 " < 32,5	67,5 " > 100

775

Los resultados de la tabla Ia muestran que las sustancias tienen propiedades herbicidas muy buenas y combaten bien numerosas malas hierbas. Asimismo se sembraron muchas plantas de cultivo en tiestos y antes del brote se trataron con los compuestos conforme a la invención. Se manifestó que incluso elevadas dosificaciones de 2,4 kg SA/ha no causen ningún daño o solo le causen pequeños en las plantas de cultivo. La apreciación se efectuó aproximadamente 4 semanas después de la aplicación de los compuestos. Los resultados están expuestos en la tabla Ib. Los tiestos experimentales se mantuvieron bajo condiciones de invernadero.

Ejemplo II:

Diferentes malas hierbas y plantas de cultivo se sembraron en tiestos y se cultivaron en el invernadero aproximadamente 3 semanas hasta el tamaño de 15 hasta 25 cm. A continuación las plantas fueron tratadas en el procedimiento posterior al brote con los compuestos conforme a la invención. La apreciación visual, realizada aproximadamente 4 semanas después de la aplicación, manifestó que malas hierbas fueron bien combatidas, es decir, destruidas por los compuestos, mientras que muchas plantas de cultivo no fueron dañadas o lo fueron de forma completamente insignificante (véase tabla II).

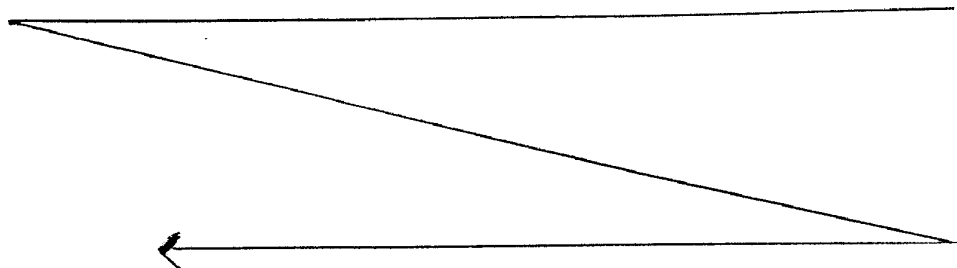


Tabla Ia Efecto herbicida anterior al brote contra malos hierbas y malezas.

800

Compuesto conforme a la inversión ejemplo	Dosis Kg SA/ha	ALB	SAL	LOM	ECC	AMR
1	2,4	1	1	1	1	-
	0,6	2	2	1	1	-
20	2,4	1	1	1	1	2
	0,6	2	3	1	2	3
21	2,4	1	1	1	1	-
	0,6	2	2	1	1	-
22	2,4	1	1	1	1	1
	0,6	1	2	2	1	3

810

ALB = *Alopecurus myosuroides*

SAL = *Setaria lutescens*

LOM = *Lolium multiflorum*

ECC = *Echinochloa crus galli*

AMR = *Amaranthus retroflexus*

815

SA = Sustancia activa

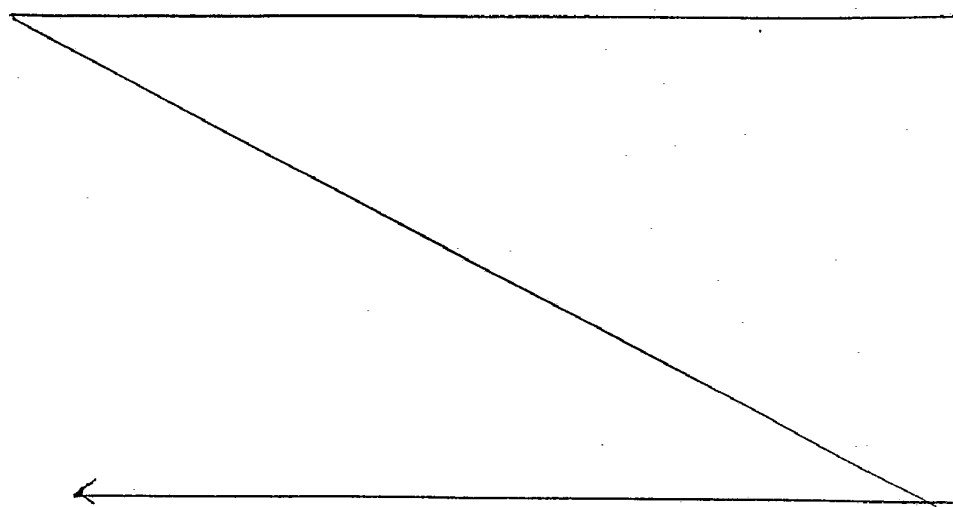


Tabla Ibi

Tolerancia de importantes plantas de cultivo en el procedimiento anterior al broto

Compuesto conforme al ejemplo	Dosis KG. 5A/ha	Avellana	Haba de soya	Haba	Judía	Tobaco	Trigo	Alfalfa	Colza
1	2,4	2	3	3	1	4	2	3	4
20	2,4	1	3	2	1	1	-	2	1
21	2,4	1	3	3	2	2	5	4	2

820

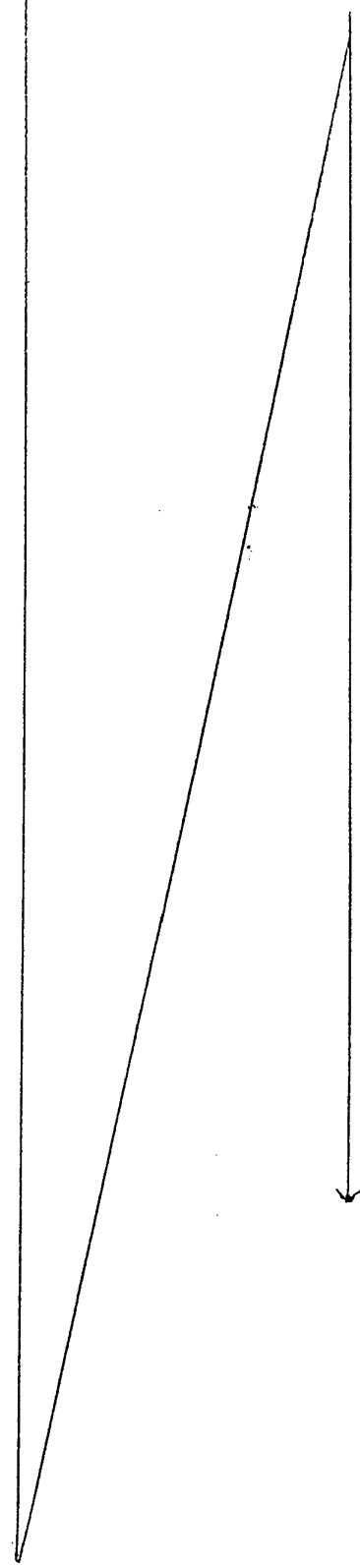


Tabla III

825 Efecto herbicida en el procedimiento posterior al brote contra diferentes malas hierbas y plantas de cultivo

Compuesto conforme al ejemplo	Dosis kg SA/ha	ALM	SAL	COM	ECC	Trigo	Remolacha azucarera	Haba de soya	Alfalfa
1	2,4 0,6	1 4	- -	1 3	1 2	1	4	4	1
20	2,4 0,6	1 2	2 5	1 1	2 2	5	5	1	1
21	2,4 0,6	1 2	2 3	1 1	1 1	5	5	1	1
22	2,4	1	1	1	1	2	2	1	1

ALM = *Alopecurus myosuroides*

SAL = *Setaria lutescens*

COM = *Lolium multiflorum*

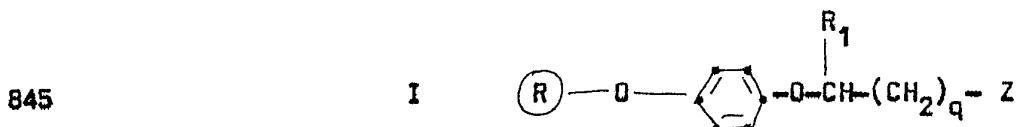
ECC = *Echinochloa crus galli*

840

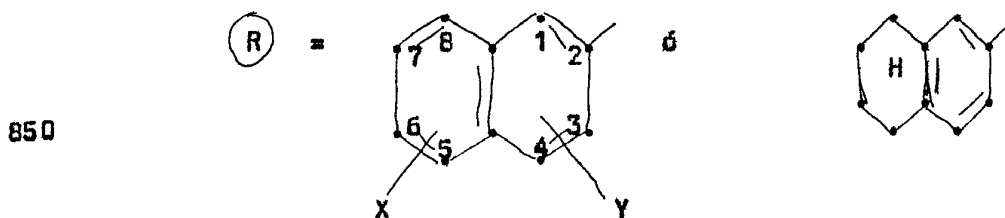


REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la preparación de herbicidas a base de β -naftil-feniléteres que tienen un contenido de un compuesto de la fórmula general



en la que



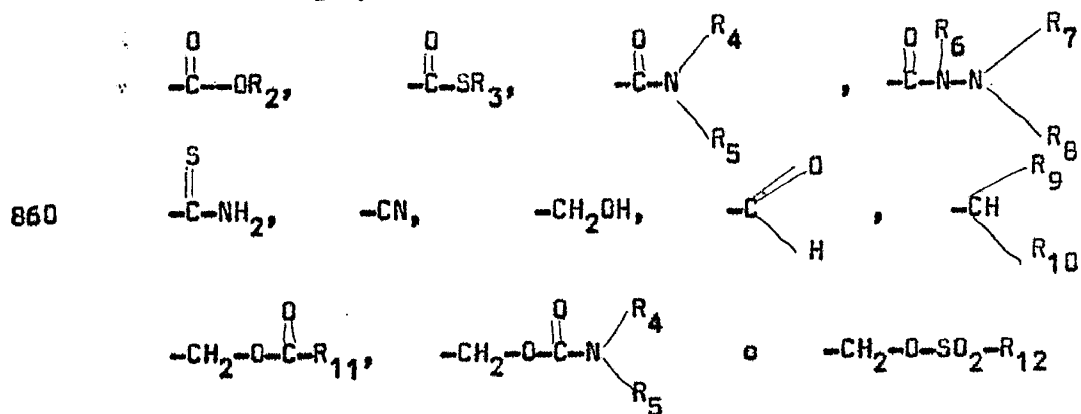
X = hidrógeno o halógeno,

Y = hidrógeno, (C₁-C₄)-alcoholo o halógeno

R₁ = hidrógeno o (C₁-C₄)-alcoholo,

855 q = un número entero de 0 hasta 2,

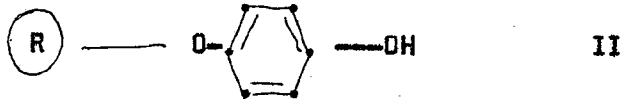
Z = un grupo de la fórmula



- 865 $R_2 = H, (C_1-C_{12})$ -alcoholo, que está sustituido eventualmente 1 hasta 6 veces con halógeno y/o hidroxilo, (C_1-C_6) -alcoxi, (C_1-C_4) -alcoholito, (C_1-C_6) -alcoxi- (C_2-C_6) -alcoxi, halógeno- (C_1-C_2) -alcoxi, metoxi-etoxi-etoxi, (C_1-C_4) -alcoholamino, di- (C_1-C_4) -alcoholamino, fenilo, oxiranilo o fenoxi, pudiendo estar sustituido este último asimismo una
- 870 hasta dos veces con halógeno y/o (C_1-C_4) -alcoholo; (C_5-C_6) -cicloalcoholo, halógeno- (C_5-C_6) -alcoholo, (C_3-C_6) -alqueni-
lo, halógeno- (C_3-C_6) -alqueni-
lo, (C_5-C_6) -cicloalqueni-
lo, (C_3-C_4) -alqueni-
lo, que está sustituido eventualmente una
- 875 o dos veces con (C_1-C_6) -alcoholo, fenilo, halógeno y/o (C_1-C_2) -alcoxi; fenilo, que está sustituido eventualmente una hasta tres veces con (C_1-C_4) -alcoholo, (C_1-C_4) -alcoxi, halógeno, NO_2 y/o CF_3 ; es furfurilo, tetrahidrofurfurilo o un cation equivalente de una base orgánica o inorgánica;
- 880 $R_3 = (C_1-C_6)$ -alcoholo, que está sustituido eventualmente con (C_1-C_4) -alcoxi, halógeno o asimismo fenilo sustituido una hasta tres veces con (C_1-C_4) -alcoholo y/o halógeno; (C_3-C_6) -alqueni-
lo o fenilo, que está sustituido eventual-
mente una hasta tres veces con (C_1-C_4) -alcoholo y/o haló-
geno.
- 885 R_4 y R_5 son iguales o diferentes y significan H, (C_1-C_4) -alcoholo, hidroxilo- (C_1-C_6) -alcoholo, (C_5-C_6) -cicloalcoholo o fenilo, que está sustituido eventualmente una hasta tres

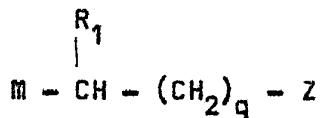
toxi)-fenoles de la fórmula II

915

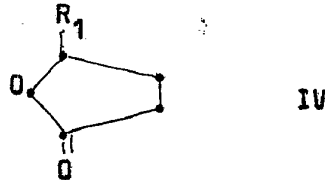


en presencia de un agente fijador de ácidos, o sus sales de metales alcalinos con compuestos de las fórmula

920



III ó



925

en la que M representa cloro, bromo, el grupo mesiloxi o un grupo bencensulfoniloxi eventualmente sustituido en el anillo aromático, a temperaturas y tiempos de reacción determinadas por los disolventes utilizados y si se desea, los compuestos de la fórmula I obtenidos se transforman en derivados correspondientes de la fórmula I mediante saponificación, esterificación, transesterificación, salificación, reducción, amidación, acilación, deshidratación, sulfhidrogenación, acetalización u oximación.

930

2). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HERBICIDAS A BASE DE β -NAFTIL-FENILETERES".

Esta memoria consta de 43 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 23 de Octubre de 1.978

PABLO AGUDO OBREGON