

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

(19) ES	(11) NUMERO 476100	(10) A1
(22)	(12) FECHA DE PRESENTACION 18 Diciembre 1978	

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO P 27 58 002.5	(32) FECHA 24 Diciembre 1977	(33) PAIS República Federal Alemana
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL G07G - G07D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMUESTOS HEREDICIDAS OPTICAMENTE ACTIVOS"		
(71) SOLICITANTE (ES) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE D-6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA -		
(72) INVENTOR (ES) 1) Dr. Hans-Jürgen Kastler. 2) Dr. Gerhard Höslin. 3) Dr. Reinhard Handte. 4) Dr. Hermann Bieringer. 5) Dr. Friedrich Schwerdtle. 6) Dr. Peter Langsdörfer. 7) Dr. Peter Frisch. 1) a 7) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante. Ley alemana de 25-7-57.		
(73) TITULAR (ES) La misma solicitante		
(74) REPRESENTANTE D. Pablo Agudo Obregón		

BAD ORIGINAL

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS HERBICIDAS OPTI
CAMENTE ACTIVOS".

Memoria descriptiva

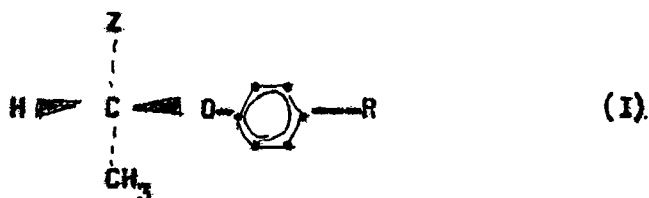
Es sabido que muchas sustancias naturales de acción biológica son ópticamente activas como consecuencia de la existencia de uno o varios átomos de carbono asimétricos, es decir, que hacen girar el plano de la luz polarizada hacia la derecha (+) o hacia la izquierda (-). Con mucha frecuencia presentan estos compuestos una eficacia biológica más alta que compuestos obtenidos por vía sintética, ópticamente inactivos. Algo similar ocurre con algunas sustancias activas obtenidas por vía sintética, tales como productos farmacéuticos o productos fitosanitarios con átomos de carbono asimétricos, que por lo general se producen en la síntesis como racematos ópticamente inactivos, es decir, mezclas a partes iguales de los enantiómeros dextrógiros y levógiros. También aquí se comprueba no raras veces en la separación de los isómeros, que la eficacia de uno de los dos enantiómeros es más alta que la del racemato. Ahora bien, si la forma levógiro (-) o la dextrógiro (+) es la activa en cada caso, y si existe siquiera una relación entre efecto y actividad óptica, no pueda predecirse.

De la clase de los derivados p-sustituídos del ácido α -fenoxi-propiónico, han sido dados a conocer en el último

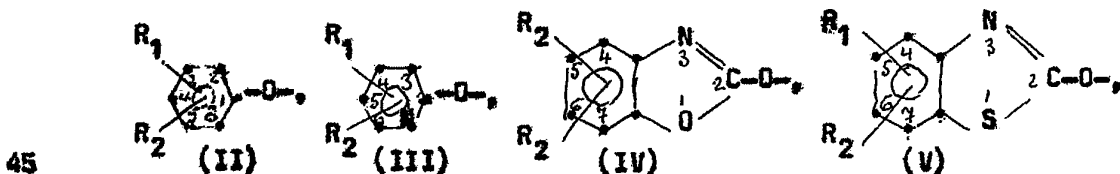
tiempo compuestos que, debido a su acción herbicida específica frente a hierbas dañinas, son de interés (por ejemplo, las solicitudes de patentes alemanas nº 2.223.894, 2.433.067, 2.531.643, 2.617.804, 2.623.558, 2.546.251, 2.417.487 y 2.601.548). Poseen éstos en posición contigua a la función carbonílica un átomo de carbono asimétrico, de modo que existen 2 formas enantiómeras ópticamente activas, que por lo general se designan forma D y forma L.

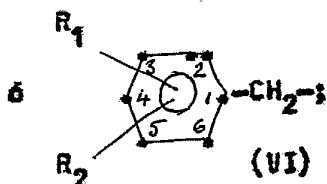
Se ha descubierto que los enantiómeros D de estos compuestos se caracterizan por una efectividad herbicida considerablemente más alta en comparación con los racematos.

Objeto del invento es el procedimiento para la obtención de compuestos herbicidas, ópticamente activos que, como sustancia activa contienen derivados del ácido D-(α -fenoxi-propiónico de la fórmula I

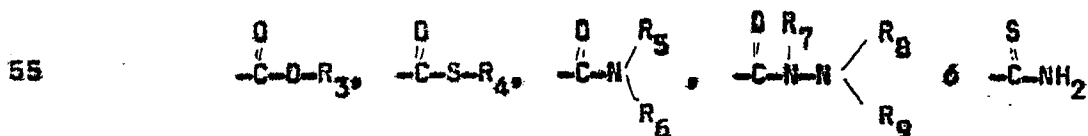


en la que R representa un grupo de la fórmula





- 50 R_1 , hidrógeno, halógeno o CF_3
 R_2 , hidrógeno, alcoholo (C_1-C_4), halógeno o NO_2 , a condición de que si R es un radical de las fórmulas II, III ó VI, R_1 no es hidrógeno,
 Z , un grupo de la fórmula



- 60 R_3 , hidrógeno, alcoholo (C_1-C_{12}) que eventualmente está sustituido por 1 - 6 átomos de halógeno y/o por OH, alcoxilo (C_1-C_6), alcoholitilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_6)-alcoxi (C_2-C_6), halógeno-alcoxi (C_1-C_2), metoxi-etoxi-etoxi, alcoholamino (C_1-C_4), D-alcoholamino (C_1-C_4), fenilo, oxiranilo y fenoxi, pudiendo este último estar sustituido asimismo una o dos veces por halógeno y/o alcoholo (C_1-C_4);
 65 cicloalcoholo (C_5-C_6) o halógeno-cicloalcoholo (C_5-C_6), alquenilo (C_3-C_6), halógeno-alquenilo (C_3-C_6) ó cicloalquenilo (C_5-C_6);
 alquinilo (C_3-C_4), que eventualmente está sustituido una o dos veces por alcoholo (C_1-C_6), fenilo, halógeno o
 70 alcoxi(C_1-C_2), fenilo que eventualmente está sustituido

- una a tres veces por alcoholo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), halógeno, NO_2 ó CF_3 ; furfurilo, tetrahidrofurfurilo o un equivalente catiónico de una base orgánica o inorgánica.
- 75 R_4 : alcoholo (C_1-C_6) que eventualmente esté sustituido por alcoxi (C_1-C_4), halógeno o fenilo, pudiendo esta último estar asimismo sustituido una hasta tres veces por alcoholo (C_1-C_4) y halógeno;
- 80 alqueno (C_3-C_6) o fenilo, que eventualmente puede estar sustituido una a tres veces por alcoholo (C_1-C_4) y/o halógeno,
- R_5 y R_6 pueden ser iguales o distintos y significan H, alcoholo (C_1-C_6), hidroxialcoholo (C_1-C_6), cicloalcoholo (C_5-C_6) o fenilo, que eventualmente esté sustituido una a tres veces por alcoholo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), halógeno o CF_3 (a condición de que R_5 y R_6 no sean conjuntamente fenilo), o bien forman conjuntamente una cadena de metileno con 2, 4 ó 5 eslabones, en la que un grupo CH_2 puede estar sustituido eventualmente por O, NH ó $N(CH_3)$,
- 85 R_7 : H ó CH_3
- 90 R_8 : H, CH_3 ó C_2H_5
- R_9 : H, CH_3 , C_2H_5 ó fenilo,
- con la limitación de que si R_1 es trifluorometilo, R_2 hidrógeno y R un grupo de la fórmula II, R_3 no es hidrógeno.
- 95 En la presente descripción significa halógeno siempre cloro

o bromo.

Se obtienen los compuestos citados:

- a) haciendo reaccionar fenoles o fenolatos sustituidos correspondientemente de la fórmula general

100



en la que X es un átomo de álcali o hidrógeno, con ésteres L del ácido propiónico sustituidos, de la fórmula general

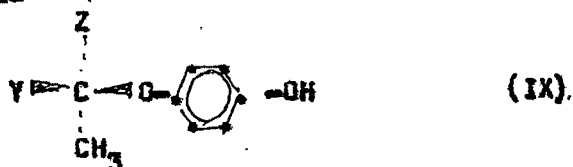
105



en la que Y significa cloro, bromo o un grupo sulfoniloxi, o bien

- b) en el caso de que R represente un radical de las fórmulas III, IV o V, también haciendo reaccionar compuestos de la fórmula

110



115

con una 2-halógeno-piridina -benzotiazol o -benzoxazol, sustituidos correspondientemente, y transformando, si así se desea, los compuestos obtenidos de la fórmula I en otros compuestos de la fórmula I.

En el procedimiento de acuerdo con el invento conforme a a) tiene lugar una inversión Walden, transformándose la configuración L del derivado del ácido propiónico en la configuración

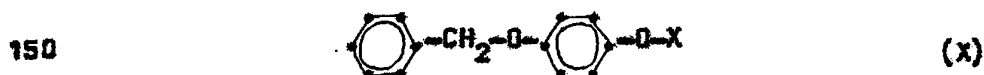
120

ración D del producto final.

125 a) Para la puesta en práctica del procedimiento a) se adoptan las condiciones de procedimiento conocidas generalmente. Si se emplea un fenol como material de partida (X = H), se trabaja preferentemente en presencia de un carbonato de metal alcalino como fijador del ácido, y en un disolvente polar, con preferencia acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, dimetilformamida o dimetilsulfóxido, a temperaturas de entre 50 y 150°C. Si como compuesto de partida de la fórmula VII se utiliza un fenolato (X = átomo de álcali, con preferencia Na ó K), se recomienda emplear disolventes de alto punto de ebullición, tales como tolueno, xilol, DMF ó DMSO, y temperaturas de 100 - 150°C. Por grupo sulfoniloxi en Y debe entenderse el grupo $R_{10}-SO_2O-$, en el que R_{10} representa un radical alifático o aromático, con preferencia el radical mesilato (CH_3SO_2O-), el radical CF_3SO_2O- , el radical bencenosulfonato, el radical tosilato ($p-CH_3-C_6H_4-SO_2O-$) o un radical benceno sulfonato sustituido por NO_2 u OCH_3 .

140 b) La reacción conforme a b) discurre en las mismas condiciones que a).

Los compuestos de partida de la fórmula IX se obtienen a base de hidroquinon-monobenciléter o sus sales de metales alcalinas de la fórmula



mediante reacción con compuestos de la fórmula VIII y
deshidrogenación hidrogenolítica del grupo bencilo. Como
catalizadores son apropiados especialmente catalizadores
de metales nobles, tal como paladio/carbón animal.

150 Los compuestos de la fórmula I obtenidos conforme
a a) ó b) pueden ser transformados, si así se desea, mediante
operaciones conocidas generalmente, en otros compuestos de la
fórmula I. Así, por ejemplo, se obtienen a partir de ésteres,
mediante saponificación alcalina, sales ($R_3\text{-Ket}$), que a su vez
155 pueden ser transformados en los ácidos libres ($R_3\text{-H}$). Estos
últimos proporcionan, pasando por los halogenuros de los áci-
dos, las amidas, hidrazidas o tioésteres correspondientes. Me-
diante esterificación de los ácidos libres o de los cloruros
ácidos, o bien por transesterificación directa, se producen
160 otros ésteres de la fórmula I.

Emplicando material de partida ópticamente puro, los
procedimientos de acuerdo con el invento proporcionan produc-
tos finales con una pureza óptica de al menos 60 %, de manera
correspondiente a una proporción de 80 % de la forma D. Si
165 así se desea, se puede aumentar todavía más la pureza óptica
de los compuestos por procedimientos usuales, por ejemplo,
mediante recristalización. En el caso de ser líquidos estos
compuestos, en especial los ésteres, es un procedimiento pre-
ferente de purificación saponificar los ésteres obtenidos por
170 la prunto, convirtiéndolos en el correspondiente ácido fenoxi

propiónico, purifíquese éste del modo en sí conocido, mediante
recristalización de pequeñas cantidades de la forma I posibig
mente existentes, y después, a partir del ácido completamente
puro, obtener conformes a uno de los procedimientos indicados
175 anteriormente los compuestos deseados de la fórmula I.

Compuestos preferentes de la fórmula I son aquellos
en los que el par R_1/R_2 significa H/Cl, H/Br, H/CF₃, Cl/CF₃,
Cl/Cl, Cl/Br ó (si R representa un radical de las fórmulas IV
o V) también H/H, si R significa un radical de las fórmulas II
180 ó VI, se encuentran los radicales R_1 y R_2 preferentemente en
posición 4 ó 2,4, mientras que siendo R = radical de las fó
mulas IV ó V, son preferidas especialmente las posiciones 5 y
6.

Además de los compuestos indicados en los ejemplos,
185 son especialmente eficaces los compuestos siguientes:
ácido $\text{O}-2-\text{C}_6\text{H}_4-(4\text{-clorofenoxi})-\text{fenoxi}-\text{propiónico}$;
los ésteres metílico, n-propílico e isopropílico del ácido
 $\text{O}-2-\text{C}_6\text{H}_4-(4\text{-clorofenoxi})-\text{fenoxi}-\text{propiónico}$;
 $\text{O}-2-\text{C}_6\text{H}_4-(2,4\text{-diclorofenoxi})-\text{fenoxi}-\text{propiónico}$;
190 ácido $\text{O}-2-\text{C}_6\text{H}_4-(2,4\text{-diclorofenoxi})-\text{fenoxi}-\text{propionato}$;
diisobutilamónico $\text{O}-2-\text{C}_6\text{H}_4-(2,4\text{-diclorofenoxi})-\text{fenoxi}-\text{propionato}$;
los ésteres isopropílico, isobutilico y n-amílico del ácido
 $\text{O}-2-\text{C}_6\text{H}_4-(2,4\text{-diclorofenoxi})-\text{fenoxi}-\text{propiónico}$;
el éster n-propílico del ácido $\text{O}-2-\text{C}_6\text{H}_4-(4\text{-bromo-2-clorofenoxi})-$
195 $\text{fenoxi}-\text{propiónico}$;

- potasio $O-2-\sqrt[4]{(4-bromo-2-clorofenoxi)-fenoxi}$ -propionato;
el éster anílico sec. del ácido $O-2-\sqrt[4]{(4-bromo-2-clorofenoxi)-fenoxi}$ -propiónico;
- 200 diálcoolonio- $O-2-\sqrt[4]{(4-bromo-2-clorofenoxi)-fenoxi}$ -propionato;
amonio- $O-2-\sqrt[4]{(4-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}$ -propionato;
metiloolonio- $O-2-\sqrt[4]{(4-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}$ -propionato;
los ésteres n-propílico e isobutílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{(4-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}$ -propiónico;
- 205 los ésteres metílico, etílico, n e i-propílico, n e i-butílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{(3-cloro-4-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi}$ -propiónico, la sal sódica y la sal potásica;
ácido $O-2-\sqrt[4]{(3-clorobencil)-fenoxi}$ -propiónico;
los ésteres metílico, etílico e isobutílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{(2,4-diclorobencil)-fenoxi}$ -propiónico;
- 210 los ésteres propílico, isomético y etílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{(2,4-diclorobencil)-fenoxi}$ -propiónico;
ácido $O-2-\sqrt[4]{(2,4-diclorobencil)-fenoxi}$ -propiónico;
sodio- $O-2-\sqrt[4]{(2,4-diclorobencil)-fenoxi}$ -propionato;
- 215 ácido $O-2-\sqrt[4]{(3,5-dicloro-2-piridiloxi)-fenoxi}$ -propiónico;
los ésteres metílico, etílico, propílico, isopropílico e isobutílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{(3,5-dicloro-2-piridiloxi)-fenoxi}$ -propiónico; la sal sódica;
- 220 los ésteres metílico, etílico, propílico, isopropílico e isobutílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{(5-cloro-benzoxazoliloxi)-fenoxi}$ -propiónico;

- los ésteres metílico, etílico, propílico, isopropílico e iso-
butílico del ácido D-2- $\sqrt{4}$ -(6-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi $\sqrt{7}$ -
propiónico;
- 225 los ésteres metílico, etílico, propílico, isopropílico e iso-
butílico del ácido D-2- $\sqrt{4}$ -(6-cloro-benzotiazoliloxi)-fenoxi $\sqrt{7}$ -
propiónico;
- los ésteres metílico y etílico del ácido D-2- $\sqrt{4}$ -(2-benzotiazol-
iloxi)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico;
- 230 los ésteres metílico y etílico del ácido D-2- $\sqrt{4}$ -(2-benzoxazol-
iloxi)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico;
- el éster etílico del ácido D-2- $\sqrt{4}$ -(6-bromo-2-benzotiazoliloxi)-
fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico;
- el éster etílico del ácido D-2- $\sqrt{4}$ -(6-bromo-2-benzoxazoliloxi)-
fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico;
- 235 Pueden citarse además los compuestos siguientes:
- los ésteres 2-cloroetilico, 2,3-dicloro-n-propílico, ciclohe-
xílico, propargílico y etiltiídico y la dietilamida del ácido
D-2- $\sqrt{4}$ -(4-cloro-fenoxi)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico;
- 240 los ésteres 2-metilaminoetilico, alílico, 3,4-diclorobencilí-
co, la dietilamida, la 2-N-metilhidrazida y la tiamida del
ácido, D-2- $\sqrt{4}$ -(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico;
- los ésteres 2-etiltioetilico, N-n-propilaminoetilico, 2-cloroa-
lílico y 4-clorobenciltiídico, la fenilhidrazida del ácido
D-2- $\sqrt{4}$ -(4-bromo-2-clorofenoxi)-fenoxi $\sqrt{7}$ -propiónico;
- 245 los ésteres 2-(4-clorofenil)-etilico, n-octílico, metilalílico

- y (3-fenil)-propargílico y la n-propilamida del ácido D-2-[4-(4-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico;
- los ésteres n-dodecílico y bencilto, la ciclohexilamida y la ¹N, ²N-dimetilhidrazida del ácido D-2-[4-(2,4-diclorobencil)-fenoxi]-propiónico;
- 250 el éster ciclopentílico y la etoxietilamida del ácido D-2-[4-(4-clorobencil)-fenoxi]-propiónico;
- los ésteres etílico, 2-metoxietílico, n-hexílico y ciclohexílico, la amida, la anilida y la p-cloroanilida del ácido D-2-[4-(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)-fenoxi]-propiónico;
- 255 ácido D-2-[4-(5-cloro-2-piridiloxi)-fenoxi]-propiónico;
- los ésteres metílico, isoamílico, metoxietílico, 3-metoxibutílico, 2-cloropropílico, alílico y propargílico del ácido D-2-[4-(5-cloro-2-piridiloxi)-fenoxi]-propiónico;
- 260 ácido D-2-[4-(5-bromo-2-piridiloxi)-fenoxi]-propiónico;
- los ésteres metílico y etílico, la amida, la dimetilamida, la hidrazida y la anilida del ácido D-2-[4-(5-bromo-2-piridiloxi)-fenoxi]-propiónico;
- los ésteres isobutílico, 2-cloroetilico, 1-metilpropargílico, ciclohexílico, ciclohexanílico, 2-clorociclohexílico, butoxietílico, metoxietílico y 6-clorohexílico, la amida, la dimetilamida, la dietilamida la anilida, la sal potásica, la sal amónica, y la sal dimetilamónica del ácido, D-2-[4-(3,5-dicloro-2-piridiloxi)-fenoxi]-propiónico;
- 265 ácido D-2-[4-(3-cloro-5-bromo-2-piridiloxi)-fenoxi]-propiónico;
- 270

- los ésteres metílico y etílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{4}-(3\text{-cloro-6-bromo-2-piridiloxi})\text{-fenoxi}\sqrt[7]{7}$ -propiónico;
- el éster isopropílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{4}-(3\text{-bromo-5-cloro-2-piridiloxi})\text{-fenoxi}\sqrt[7]{7}$ -propiónico;
- 275 ácido $O-2-\sqrt[4]{4}-(5\text{-cloro-3-etil-2-piridiloxi})\text{-fenoxi}\sqrt[7]{7}$ -propiónico;
- los ésteres metílico y etílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{4}-(5\text{-cloro-3-etil-2-piridiloxi})\text{-fenoxi}\sqrt[7]{7}$ -propiónico;
- los ésteres isobutílico, 3-cloropropílico, alílico y 1-fenilpropargílico y la amida del ácido $O-2-\sqrt[4]{4}-(2\text{-benzotiazoliloxi})\text{-fenoxi}\sqrt[7]{7}$ -propiónico;
- 280 los ésteres metílico, etílico e isobutílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{4}-(5\text{-cloro-2-benzotiazoliloxi})\text{-fenoxi}\sqrt[7]{7}$ -propiónico;
- los ésteres isomálico, isocetílico, 2-cloroetilico, 3-cloropropílico, 1,3-dicloroisopropílico, 5-clorohexílico, 2-metoxietílico, 2-butoxietílico, 3-metoxibutílico, alílico, ciclohexílico, 1,1-dimetilpropargílico y ciclohexanílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{4}-(5\text{-cloro-2-benzotiazoliloxi})\text{-fenoxi}\sqrt[7]{7}$ -propiónico;
- 285 los ésteres metílico, etílico, propílico, isopropílico e isobutílico del ácido, $O-2-\sqrt[4]{4}-(5\text{-trifluorometil-2-benzotiazoliloxi})\text{-fenoxi}\sqrt[7]{7}$ -propílico;
- 290 los ésteres metílico y etílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{4}-(5\text{-trifluorometil-2-benzotiazoliloxi})\text{-fenoxi}\sqrt[7]{7}$ -propiónico;
- los ésteres metílico, propílico e isobutílico del ácido $O-2-\sqrt[4]{4}-(5\text{-bromo-2-benzotiazoliloxi})\text{-fenoxi}\sqrt[7]{7}$ -propiónico;
- 295

- el éster etílico del ácido D-2-[4-(5-bromo-2-benzotiazoliloxi)-fenoxi]-propiónico;
- los ésteres metílico, etílico, isopropílico e isobutílico del ácido D-2-[4-(5-bromo-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]-propiónico;
- 300 los ésteres metílico, propílico e isobutílico del ácido D-2-[4-(6-bromo-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]-propiónico;
- los ésteres metílico, etílico y propílico del ácido D-2-[4-(6-trifluorometil-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]-propiónico;
- los ésteres isomilico, 2-cloroetilico, 3-cloropropílico, 305 2-metoxietílico, 3-metoxibutílico, metoxietoxietílico, ciclohexílico, alílico, y propargílico del ácido D-2-[4-(5-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]-propiónico;
- los ésteres isobutílico, 1,3-dicloroisopropílico, 6-clorohexílico, 1-metoxietílico, ciclohexílico, 2-clorociclohexílico y 1-etilpropargílico del ácido D-2-[4-(6-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]-propílico.
- 310

Tal como ya ha sido mencionado al principio, los enantiómeros D se caracterizan frente a los racematos descritos anteriormente por una acción herbicida considerablemente 315 más alta. Ante la natural sorpresa se comprobó que los enantiómeros L son prácticamente ineficaces en el crecimiento ulterior. La eficacia de los racematos se basa por lo tanto prácticamente tan solo en su contenido de enantiómeros D.

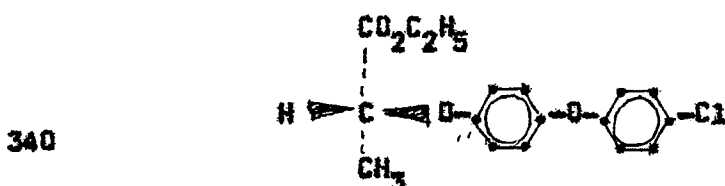
Estos compuestos que constituyen la sustancia 320 activa de fórmula I y que contienen menos del 20 % en peso,

preferentemente menos del 10 % en peso, y especialmente me-
nos del 5 % en peso de L-enantiómeros, se combinan con mate-
rias auxiliares y substratos usuales. La formulación para
la aplicación práctica tiene lugar por los mismos métodos
325 y con las mismas cargas que ya son conocidos para racematos.
Fórmulas preferentes son fórmulas líquidas o fórmulas ULV.
Las fórmulas contienen las sustancias activas en 2 a 95 %,
según la clase de preparación. Debido a su mejor eficacia
se puede con las sustancias ópticamente activas de acuerdo
330 con el invento reducir la cantidad de aplicación precisa
por unidad de superficie en hasta 50 % con relación a los
racematos; por lo general oscila entre 0,01 - 5 kg/ha, con
preferencia entre 0,05 y 3 kg/ha.

EJEMPLOS DE OBTENCION

335 Ejemplo 1:

Ester etílico del ácido D-(+)-2-(4-(4-clorofenoxi)-fenoxi)-
propiónico



220,5 g (1,0 moles) de 4-(4-clorofenoxi)-fenol, junto con
299,2 g (1,1 moles) de tosilato de éster etílico del ácido
L-(-)-láctico y
345 158,7 g (1,15 moles) de carbonato potásico anhidro pulveri

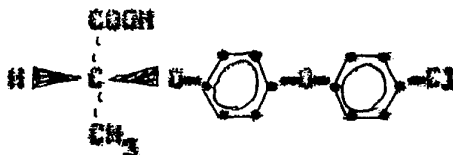
zoda, se hierven durante 56 horas a reflujo en 1000 ml de acetilacetona.

Después de enfriar, se filtra el residuo de sal, se evapora el disolvente, y el residuo que queda se destila bajo alto vacío.

Se obtienen 310 g (97 % de la teoría) de éster estílico del ácido D-(+)-2-(4-(4-clorofenoxi)-fenoxi)-propiónico; punto de ebullición: 150° C/0,04 mm $\times \frac{20}{0} = 6,5^{\circ}$ (1 a, cloroformo).

Ejemplo 21

Ácido D-(+)-2-(4-(4-clorofenoxi)-fenoxi)-oxalónico

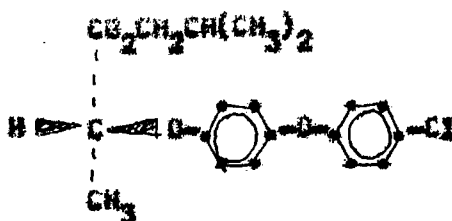


32,1 g (0,10 moles) de éster estílico del ácido D-(+)-2-(4-(4-clorofenoxi)-fenoxi)-propiónico se disuelven en 150 ml de acetanol y, agitando, se mezclan con 125 ml de lejía sódica 2n (0,25 moles). Se calienta durante 2 horas a temperatura de ebullición, se expulsa seguidamente mediante destilación la mayor parte del disolvente orgánico, y se precipita el producto después de frío, mediante la adición de ácido clorhídrico. Después de aspirar, lavar con agua y secar, se obtienen 20,5 g (97 % de la teoría) de ácido D-(+)-2-(4-(4-clorofenoxi)-fenoxi)-propiónico; punto de fusión: 105° - 110° C; $\times \frac{20}{0} = 1,6^{\circ}$ (3,4 mm, cloroformo).

Ejemplo 3a

Éster isotubílico del ácido D-(+)-2-(4-clorofenoxi)-fenoxi-
propiónica

375



380

A. Mediante transesterificación

160,3 g (0,5 moles) de éster etílico del ácido D-(+)-2-(4-clorofenoxi)-fenoxi-
propiónica se disuelven en 500 ml de alcohol isotubílico. Después de agregar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado, se hace hervir durante 8 horas, extrayéndose a través de una columna el etanol producido. Mediante destilación en vacío de corriente de agua, se expulsa a continuación simplemente el disolvente, se recibe el residuo en cloruro de metileno, y se lava con agua. Después de expulsar el cloruro de metileno por destilación, se destila el producto en el alto vacío.

385

390

Se obtienen 159,0 g (91 % de la teoría) de éster isotubílico del ácido D-(+)-2-(4-clorofenoxi)-fenoxi-
propiónica; punto de ebullición 169° - 173° C/0,05 mmHg $\times \frac{20}{0} = 7,40$
(1 m, cloroformo).

B. Por esterificación

29,3 g (0,1 moles) de ácido D-(+)-2-(4-clorofenoxi)-fenoxi-
propiónica

395 xi)-fenoxi/7-propiónico se disuelven en 200 ml de alcohol isopropílico. Después de agregar 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado, se hierve durante 15 horas, extrayéndose a través de una columna el agua producida.

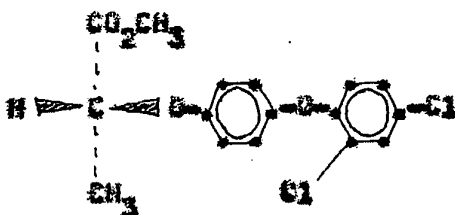
400 El disolvente se expulsa a continuación simplemente por medio de destilación, se recibe el residuo en cloruro de metileno, y se lava con agua. Después de evaporar el cloruro de metileno, se destila el producto en el alto vacío, se obtienen 30,1 g (86 % de la teoría) de éster isobutílico del ácido D-(-)-2-7-(4-clorofenoxi)-fenoxi/7-propiónico; punto de ebullición: 167° C/0,04 mm; $n_D^{20} = 1,52$ (1 g, cloroformo).

405

Etapa 61

Éster metílico del ácido D-(-)-2-7-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi/7-propiónico

410



415 25,5 g (0,10 moles) de 4-(2,4-diclorofenoxi)-fenol, junto con 25,8 g (0,18 moles) de tosilato de éster metílico del ácido L-(-)-láctico y,

15,2 g (0,11 moles) de carbonato potásico anhidro pulverizado, se hierven durante 14 horas a reflujo en 150 ml de acetonitrilo.

420

Después de enfriar, se filtra el residuo de sal, se
evapora el disolvente, y el residuo que queda se destila en
el alto vacío.

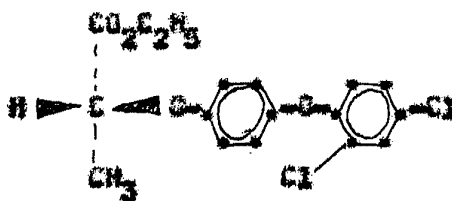
425

Se obtienen 28,1 g (62 % de la teoría) de éster es-
térico del ácido D-(+)-2-[4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-pro-
piónico; punto de ebullición: 167° C/0,05 mm; $n_D^{20} = 1,5098$
(1 m, cloroformo).

Etapa 5:

Éster estérico del ácido D-(+)-2-[4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-
propiónico

430



A.

435

Se suspenden 27,7 g (0,10 moles) ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)-
fenolato en 200 ml de xilol, y se calienta la suspensión a
110°C. En el transcurso de media hora se agregan a gotas
20,6 g (0,105 moles) de éster de ácido estérico del ácido
L-(-)-láctico, y se hierve durante 4 horas a reflujo.

440

Después de enfriar, se separa el residuo de sal pre-
cipitada, se evapora el disolvente, y se destila el residuo
restante en el alto vacío.

Se obtienen 17,0 g (48 % de la teoría) de éster es-
térico del ácido D-(+)-2-[4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-propió-
nico.

445 con punto de ebullición: $196^{\circ} \text{C} / 0,65 \text{ mm} \times \frac{20}{D} = 6,5^{\circ}$ (1 a, cloroformo).

B.

450 10,2 g (0,040 moles) de 4-(2,4-diclorofenoxi)-fenol, junto con 12,7 g (0,044 moles) de 4-etoxi-benzenosulfonato de éster etílico del ácido L(-)-láctico y 6,6 g (0,043 moles) de carbonato potásico anhídrido pulverizado, se hierven 80 horas a refluxo en 70 ml de acetona.

Después de enfriar se filtra el residuo de sal, se evapora el disolvente y el residuo restante se destila en el alto vacío.

455 Se obtienen 11,6 g (81 % de la teoría) de éster etílico del ácido D-(+)-2-[4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-propiónico; punto de ebullición: $0,83 \text{ cm} \times \frac{20}{D} = 6,6^{\circ}$ (1 a, cloroformo).

C.

460 3,0 g (11,6 milimoles) de 4-(2,4-diclorofenoxi)-fenol, junto con 3,5 g (11,5 milimoles) de 4-nitrobenzenosulfonato de éster etílico del ácido L(-)-láctico y 1,8 g (12,7 milimoles) de carbonato potásico anhídrido pulverizado, se hierven durante 24 horas a refluxo en 40 ml de acetona.

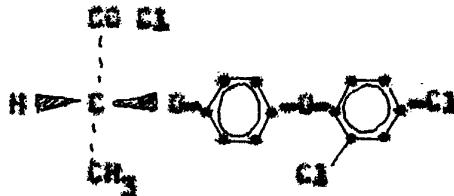
465 Después de enfriar, se filtra el residuo de sal, el disolvente y el residuo restante se destilan en el alto vacío. Se obtienen 3,6 g (87 % de la teoría) de éster etílico del ácido D-(+)-2-[4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-propiónico;

punto de ebullición: 197° C/0,05 mm) $\times \frac{20}{9} = 4,7^\circ$ (0,7° c. clz
zofereo).

470

Ejemplo 6.8a

Cloruro de ácido D-(+)-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi-7-propiónico



475

92,3 g (0,160 moles) de ácido D-(+)-2-(2,4-diclorofenoxi)-
fenoxi-7-propiónico, obtenido por saponificación del éster etí-
lico obtenido conforme al ejemplo, de manera análoga al ejem-
plo 2, se disuelven en 200 ml de tolueno. Después de agregar
22,8 g (0,192 moles) de cloruro de tionilo, se hierve durante
13 horas a reflujo.

480

Mediante destilación bajo presión reducida se
expulsa el disolvente y el cloruro de tionilo que no ha
reaccionado. El residuo de 61,3 g se recibe en 238,7 g de ben-
ceno, obteniéndose con ello una solución aproximadamente al
18 % de cloruro del ácido D-(+)-2-(2,4-diclorofenoxi)-fe-
noxí-7-propiónico, que se aprovechable directamente para otras
reacciones.

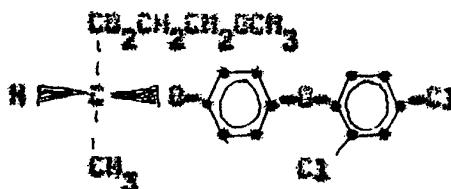
485

490

Ejemplo 6.8a

Éster etílico del ácido D-(+)-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi-7-propiónico

495



500

85 g de la solución benzénica de cloruro del ácido 2-(.)-2-[2-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-propiónico obtenida en el ejemplo 6 A (aproximadamente 45 milimoles) se agregan a gotas, a temperatura ambiente, a una mezcla de 3,8 g (50 milimoles) de etilanglicol-dimetiléter con 5,1 g (50 milimoles) de trietilamina y 50 ml de benceno. Se agita durante 3 horas a 50° C, se enfría y se filtra el cloruro trietilamónico precipitado. El filtrado se lava con agua, el benceno se evapora y el residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice.

505

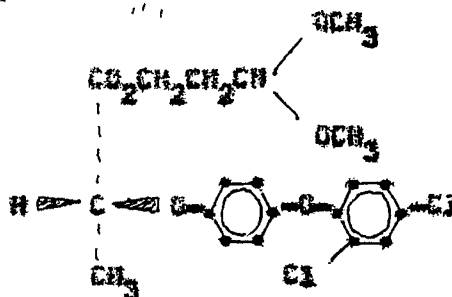
Se obtienen 15,7 g (91 % de la teoría) de 2-(metoxi)éster etílico del ácido 2-(.)-2-[2-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-propiónico, $\alpha_D^{20} = 2,64$ (D,5 m, cloroformo).

510

Ejemplo 7A

Éster 3-(metoxi)-n-butílico del ácido 2-(.)-2-[2-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-propiónico.

515

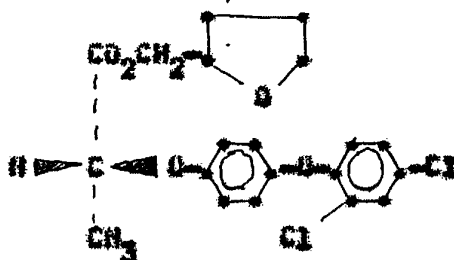


520 85 g de la solución bencénica del cloruro del ácido D-(+)-2- $\sqrt{2}$ -(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi-7-propiónico (aproximadamente 45 milimoles) obtenida en el ejemplo 6 A, se agregan a gotas, a temperatura ambiente, a una mezcla de 5,2 g (50 milimoles) de 3-etoxi-1-butanol con 5,1 g (50 milimoles) de trietilamina y 50 ml de benceno. Se agita durante 3 horas a 50°, se enfría y se filtra el hidrocloruro trietilamínico precipitado. El filtrado se lava con agua, el benceno se evapora y el residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice. Se obtienen 14,5 g (78 % de la teoría) de éster 3-etoxi-n-butílico del ácido D-(+)-2- $\sqrt{2}$ -(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi-7-propiónico; $n_D^{20} = 1,46$ (2,5 m, cloroformo).

530 Ejemplo 6a

Éster tetrahidrofurfuralico del ácido D-(+)-2- $\sqrt{2}$ -(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi-7-propiónico

535



540

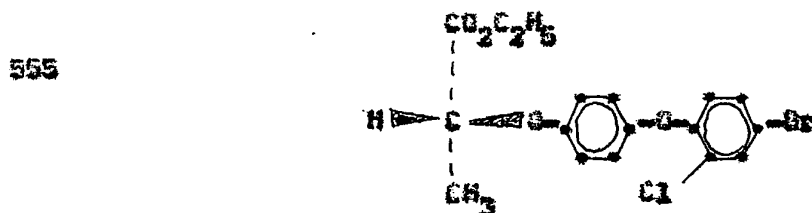
85 g de la solución bencénica del cloruro del ácido D-(+)-2- $\sqrt{2}$ -(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi-7-propiónico (aproximadamente 45 milimoles) obtenida en el ejemplo 6 A, se agregan a gotas, a temperatura ambiente, a una mezcla de 5,1 g (50 ml

545 líquido) de alcohol tetrahidrofurfurílico con 5,1 g (50 milimoles) de trietilamina y 60 ml de benceno. Se agita durante 3 horas a 50° C., se enfría y se filtra el hidrocloruro trietilamónico precipitado. El filtrado se lava con agua, el borbombante como se evapora, y el residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílica. Se obtienen 16,2 g (88 % de la teoría) de éster tetrahidrofurfurílico del ácido D-(+)-2-(4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi)-propiónico; $\alpha_D^{20} = 2,7$ (d, 5 n, cloroformo).

550

Figura 3x

Éster etílico del ácido D-(+)-2-(4-(4-bromo-2-cloro-fenoxi)-fenoxi)-propiónico.



560 15,0 g (0,050 moles de 4-(4-bromo-2-clorofenoxi)-fenol, junto con 10,2 g (0,052 moles) de acetato de éster etílico del ácido L-(-)-láctico y 7,6 g (0,055 moles) de carbonato potásico anhidro pulverizado, se hierven durante 20 horas a reflujo en 100 ml de acetonitrilo.

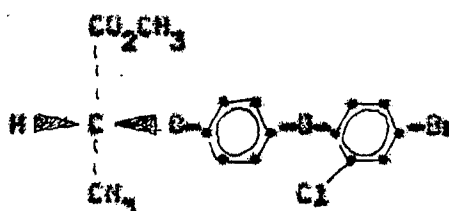
565 Después de enfriar se filtra el residuo de sal precipitada, se evapora el disolvente y se destila el residuo restante en el sito vacío.

Se obtienen 17,2 g (86 % de la teoría) de éster etílico del ácido D-(+)-2-[4-(4-bromo-2-clorofenoxy)-fenoxy]-propiónico; punto de ebullición: 190° - 193° 0/0, 0,25 mmHg $\frac{20}{0} = 4,5^{\circ}$ (1 m, cloroformo).

870 Ejemplo 10:

Éster etílico del ácido D-(+)-2-[4-(4-bromo-2-cloro-fenoxy)-fenoxy]-propiónico

875



880

94,2 g (0,236 moles) de éster etílico del ácido D-(+)-2-[4-(4-bromo-2-cloro-fenoxy)-fenoxy]-propiónico (compárase el ejemplo 9) se disuelven en 700 ml de metanol. Se agregan 3 ml de ácido sulfúrico concentrado y se hierve durante 8 horas a reflujo. Mediante destilación a presión reducida se libera la mezcla producida completamente del metanol y etanol, se vuelven a agregar 700 ml de metanol y se hierve otra vez durante 8 horas. A continuación se expulsa el metanol mediante destilación, se recibe el residuo en cloroformo, se lava con agua hasta no existir ácido, y se elimina el disolvente mediante destilación. El residuo restante se fracciona en un alto vacío.

885

Se obtienen como fracción principal 78,6 g (86 %

890

de la teoría) de éster metílico del ácido D-(+)-2-[4-(4-bromo-2-cloro-fenoxi)-fenoxi]-propiónica; punto de ebullición: 175° - 177° C/0,03 mm; $\alpha_D^{20} = 0,8^{\circ}$ (1 g, cloroformo).

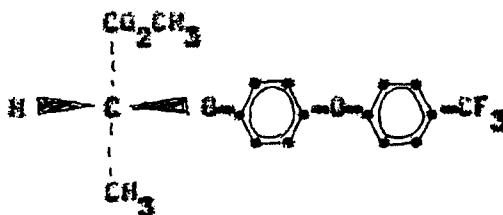
896

El producto se solidifica al enfriarse; punto de fusión: 51°-54°C. Mediante recristalización desde metanol se obtiene el compuesto puro, de un punto de fusión de 56°C; $\alpha_D^{20} = 0,8^{\circ}$ (1 g, cloroformo).

Experimento III

Éster metílico del ácido D-(+)-2-[4-(4-trifluorometilfenoxi)-fenoxi]-propiónica

900



905

25,4 g (0,10 moles) de 4-(4-trifluorometilfenoxi)-fenol, junto con 25,4 g (0,11 moles) de tosilato de éster metílico del ácido L-(-)-láctico y 16,6 g (0,12 moles) de carbonato potásico anhidro pulverizado, se hierven durante 15 horas a reflujo en 150 ml de acetonitrilo. Después de enfriar, se filtra el residuo de sal precipitada, se evapora el disolvente y se destila el residuo restante en el alto vacío. Se obtienen 30,6 g (90 % de la teoría) del éster metílico del ácido D-(+)-2-[4-(4-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónica; punto de ebullición: 157° - 159° C/0,04 mm;

910

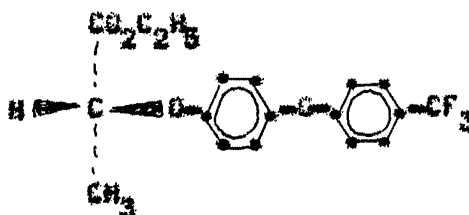
$\alpha \frac{20}{D} = 7,00$ (1 m, cloroformo).

915

Esencia 12a.

Ester etílico del ácido D-(+)-2-(4-(4-trifluorometilfenoxi)-
fenoxi)-propiónico

920



925

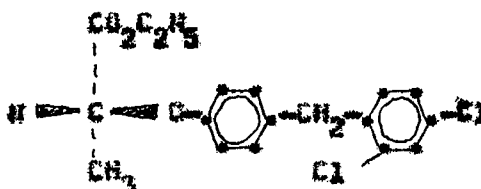
152,4 g (0,6 moles) de 4-(4-trifluorometilfenoxi)-fg
 nol, junto con 179,5 g (0,56 moles) de tosilato de éster etí
 lico del ácido L-(-)-láctico y 95,2 g (0,69 moles) de carbona
 to potásico anhidro pulverizado, se hierven durante 72 horas
 a refluxo en 1000 ml de acetona. Después de enfriar se filtra
 el residuo de sal precipitado, se expulsa el disolvente por
 evaporación, y se destila en el alto vacío el residuo restan
 te. Se obtienen 206 g (97 % de la teoría) de éster etílico
 del ácido D-(+)-2-(4-(4-trifluorometilfenoxi)-fenoxi)-propióni
 co; punto de ebullición: 150° a 156° C/0,05 mm; $\alpha \frac{20}{D} = 9,30$
 (1 m, cloroformo).

930

Esencia 13a.

Ester etílico del ácido D-(+)-2-(2,4-diclorobencil)-feno-
xi)-propiónico

940



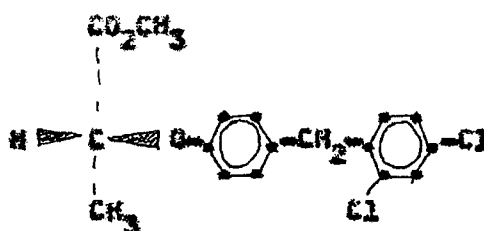
38,0 g (0,180 moles) de 4-(2,4-diclorobencil)-fenol,
junta con 44,9 g (0,185 moles) de tosilato del éster etílico
del ácido L-(-)-láctico y 26,4 g (0,180 moles) de carbonato
potásico anhídrido pulverizado, se hierven durante 22 horas a
945 reflujo en 200 ml de acetonitrilo.

Después de enfriar, se filtra el residuo de sal,
se evapora el disolvente, y el residuo restante se destila en
el alto vacío.

Se obtienen 37,6 g (89 % de la teoría) de éster etí-
950 lico del ácido O-(+)-2-[4-(2,4-diclorobencil)-fenoxy]-7-propiónico; punto de ebullición 160 ± C/0,92 mm; $\alpha_D^{20} = 7,88$ (1 D, cloroformo).

Ejemplo 14:

Éster etílico del ácido O-(+)-2-[4-(2,4-diclorobencil)-fenoxy]-7-propiónico
955



960

22,8 g (0,062 moles) de éster etílico del ácido
D-(+)-2-[4-(2,4-diclorobencil)-fenoxy]-7-propiónico (compárese
el ejemplo 13), se disuelven en 1600 ml de metanol. Se agregan
3 ml de ácido sulfúrico concentrado, y se hierve durante
965 30 horas a reflujo. A continuación se expulsa el metanol

mediante destilación, se recibe el residuo en cloroformo, se lava con agua hasta que no queda ácido, y se elimina el disolvente mediante destilación.

El residuo restante se fracciona en el alto vacío.

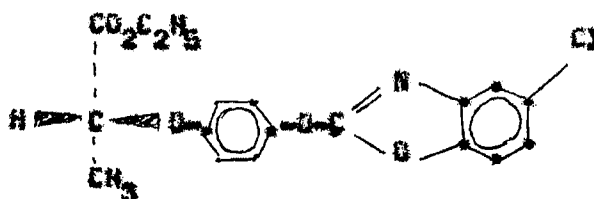
970

Se obtienen 19,9 g (90 % de la teoría) de éster metílico del ácido D-(+)-2-[4-(2,4-diclorobenzil)-fenoxi]-propiónico; punto de ebullición: 180° C/0,15 mm $\approx \frac{24}{D} = 7,66$ (1 at, cloroformo).

Ejemplo 15a.

975

Éster etílico del ácido D-(+)-2-[4-(5-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi]-propiónico



980

26,2 g (0,1 moles) de 4-(5-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenol, junto con 16,6 g (0,12 moles) de carbonato potásico, se hierven 1 1/2 horas en 120 ml de acetonitrilo; a continuación se agregan a gotas, en el transcurso de 15 minutos,

985

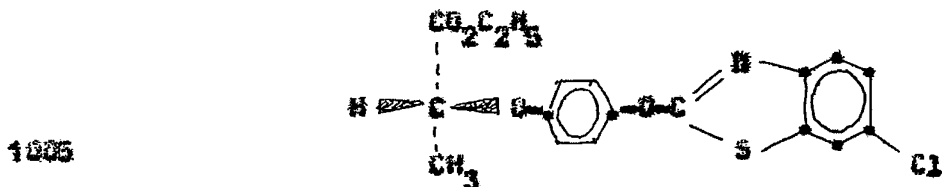
29,9 g (0,11 moles) de tosilato de éster etílico del ácido L-(-)-láctico, disueltos en 50 ml de acetonitrilo. Después de la adición se mantiene la mezcla de la reacción hirviendo durante 12 horas, se extrae la parte de sal mediante filtración, y el acetonitrilo se expulsa del filtrado mediante destilación. El residuo restante se recibe en 200 ml de cloruro de

990

995 metileno, se lava dos veces, cada una de ellas con 250 ml de agua, y después de secar sobre sulfato ácido, se expulsa el cloruro de metileno por destilación. El residuo obtenido se destila. Después de la destilación se obtienen 29,8 g (82,5 % de la teoría) de éster etílico del ácido 2-4-(5-cloro-2-benzotiazolilo)-fenoxi-7-propiónico, que preponderantemente contiene D-(+), con un punto de fusión de 53° - 55°C y $\alpha_D^{20} = 11,3$ (1 c, cloroformo).

1000 Figura 16:

Éster etílico del ácido D-(+)-2-4-(5-cloro-2-benzotiazolilo-7)-fenoxi-7-propiónico



1010 27,8 g (0,1 moles) de 4-(5-cloro-2-benzotiazolilo)-fenol, junto con 16,6 g (0,12 moles) de carbonato potásico, se hierven durante 1 1/2 horas en 120 ml de acetonitrilo. A continuación, y en el transcurso de 15 minutos, se agregan a gotas 29,9 g (0,11 moles) de tosilato de éster etílico del ácido L-(-)-láctico, disueltos en 50 ml de acetonitrilo. Después de la adición se mantiene la mezcla de la reacción hirviendo durante 5 horas, se extrae la parte de sal mediante filtración, y del filtrado se expulsa el acetonitrilo mediante

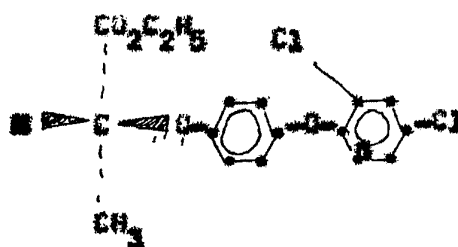
1015 destilación. El residuo restante se recibe en 200 ml de cloruro de metileno, se lava dos veces, cada una de ellas con 100 ml de agua, y después de seco sobre sulfato ácido, se expulsa el cloruro de metileno mediante destilación. El residuo obtenido se destila.

1020 Después de la destilación se obtienen 34,5 g (91,4% de la teoría) de éster etílico del ácido 2-(4-(6-cloro-2-benzotiazoliloxi)-fenoxy)-propiónico, que contiene preponderantemente D-(+)-, y con un punto de fusión de 49°C y $n_D^{20} = 1,52$ (1 m, cloroformo).

1025 Después de recrystalizar desde una mezcla de agua y etanol, el producto resulta más puro ópticamente y tiene entonces un punto de fusión de 51°C y $n_D^{20} = 1,52$ (1 m, cloroformo).

Ejemplo 17:

1030 éster etílico del ácido D-(+)-2-(4-(3,5-dicloro-2-piridiloxi)-fenoxy)-propiónico



1035 19,7 g (0,077 moles) de 4-(3,5-dicloro-2-piridiloxi)-fenol, junto con 12,7 g (0,092 moles) de carbonato potásico (anhidro), se hierven en 150 ml de acetonitrilo. A con

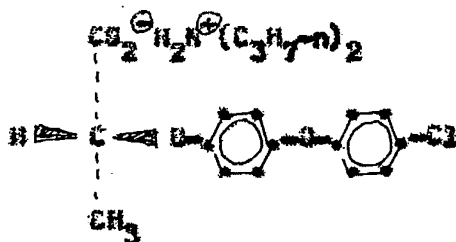
1845 continuación, y en el transcurso de 5 minutos, se agregan a gotas 23 g (0,085 moles) de tosilato de éster etílico del ácido L-(-)-láctico, disueltos en 50 ml de acetonitrilo. Después de la adición se sigue manteniendo hirviendo la mezcla de la reacción durante 18 horas. Se enfría, se espesa la parte de sal, y del filtrado se expulsa el acetonitrilo mediante destilación. El residuo oleaginoso restante se recibe en 200 ml de tolueno, y se lava dos veces, cada una de ellas con 100 ml de agua. Después de secar sobre sulfato sódico, se expulsa el tolueno mediante destilación, y el residuo restante se destila.

1855 Después de la destilación se obtienen 24,3 g (90,4% de la teoría) de éster etílico del ácido D-(+)-2-(4-(3,5-dicloro-2-piridiloxi)-fenoxi)-propiónico, con punto de ebullición d_{4}^{20} = 174° - 176°C y n_D^{20} = 1,478 (1 m, cloroformo).

Ejemplo 151

D-(+)-N,N-dimetilammonio-2-(4-(4-clorofenoxi)-fenoxi)-propionato

1860



1865 13,2 g (45 milimoles) del ácido del ejemplo 4 se disuelven, calentando, en tolueno, a aproximadamente 30° C,

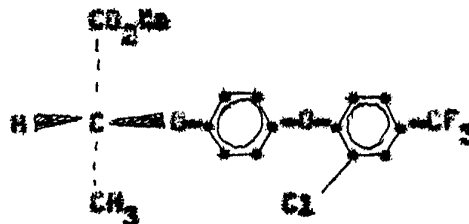
y agitando, se agregan 4,5 g (45 milimoles) de di-n-propilamina. Después de seguir agitando brevemente, se aspira el precipitado producido y, después de secar, se obtienen 17,0 g de la sal, con un punto de fusión de 125 - 125,5° C; $[\alpha]_{20}^{20} + 20,4^{\circ}$ (cloroformo).

1070

Ejemplo 19.

5-(-)-2-(2-cloro-4-trifluorostil-fenoxi)-fenoxi-7-propiionato

1075



1080

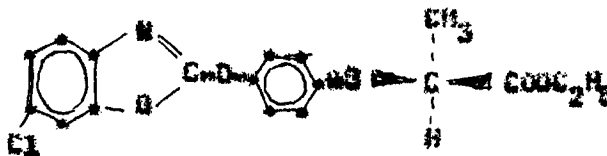
16,2 g (45 milimoles) del ácido del ejemplo 5 se disuelven, calentando, en 100 ml de etanol, se agrega una solución de 1,8 g (45 milimoles) de hidróxido sódico en agua, y se evaporan los disolventes -por último bajo presión reducida. Restan 17,1 g de la sal sódica, de un punto de fusión de 78 - 81° C; $[\alpha]_{D}^{20} = 18,9^{\circ}$

Ejemplo 20.

1085

(D)-2-(1-(2-cloro-5-benzoxazolil-oxi)-fenoxi)-7-propiionato

1090



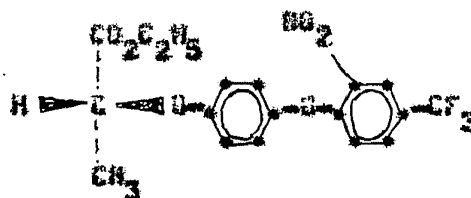
1895 31,5 g (0,15 moles) de (0.)-etil-2-(4-hidroxifenoxi)-propionato $[\alpha]_D^{25} = 37,4^{\circ}$ (CHCl_3 1n), junto con 24,9 g (0,15 moles) de carbonato potásico, se hierven durante 1 hora en 200 ml de acetonitrilo. A continuación se agregan en el transcurso de 45 minutos a gotas 20,2 g (0,15 moles) de 2,6-di-
1100 clorobenzoxazol, disueltos en 80 ml de acetonitrilo. Al cabo de 1 hora de tiempo de reacción se agregan otros 4,85 g de 2,6-diclorobenzoxazol. 1/2 hora después de la adición acusa el cromatograma de una débil reacción completa. La mezcla de la reacción se enfría y se filtra a 30°C para eliminar la sal precipitada; el filtrado se concentra y se seca a 60°C en el vacío. Restan 54,2 de un material color crema, que seguidamente se recristaliza dos veces desde n-hexano, bajo adición de carbón animal. Se obtienen 37,4 g de (0.)-etil-2-(4-(6-cloro-2-benzoxazoliloxi)-fenoxi)-propionato, con un punto de fusión de 75,5°C; el ángulo de giro asociado a $[\alpha]_D^{25} ; 30^{\circ}$ (CHCl_3 1n).

1105

Ejemplo 21

1110 Este ejemplo del grupo D-(.)-2-(2-nitro-4-trifluorometil)-fenoxi)-propionato

1115

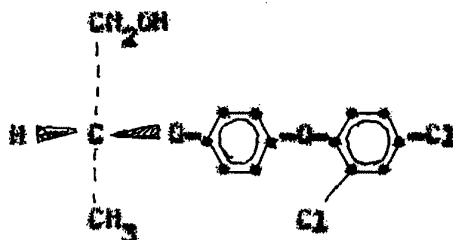


1120 11,3 g (50 milimoles) de trifluorato 3-nitro-4-clorobencénico, junto con 10,5 g (50 milimoles) de éster etílico del ácido 0-2-(4-hidroxifenoxi)-propiónico y 6,3 g (50 milimoles) de carbonato potásico seco y pulverizado, se hierven durante 7,5 horas a reflujo en 100 ml de acetonitrilo. Se filtra la mezcla de sales y se elimina el disolvente en el vacío. Se obtienen 20,3 g de éster etílico del ácido 0-(+)-2-[4-(2-nitro-4-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-propiónico, que para seguir siendo purificado, puede ser recristalizado desde etanol. El producto recristalizado funde a 85 - 87° C; $[\alpha]_D^{20} + 21,7^\circ$.

Ejemplo 22:

0-(-)-2-[4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-n-propanol

1130



1135

Una solución de 35,5 g (0,10 moles) de éster etílico del ácido 0-(+)-2-[4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-propiónico (véase el ejemplo 20) en 40 ml de tetrahidrofurano se agrega a gotas, en el transcurso de una hora, a una suspensión hirviendo a reflujo de 5,7 g (0,15 moles) de hidruro de aluminio y litio en 70 ml de tetrahidrofurano. Después de seguir hirviendo durante 1,5 horas a reflujo, se enfría, se

1140

agregan lentamente 20 ml de etilacetato, así como a continuación 100 ml de ácido sulfúrico diluido. Se separa la fase orgánica, se extrae la fase acuosa todavía dos veces, cada una de ellas con 50 ml de tetrahidrofurano, y se condensan las fases de tetrahidrofurano reunidas. El residuo se recibe en cloroformo y éste se lava con agua y se seca. Al evaporar el disolvente, restan 30,8 g de D-(-)-2-(4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi)-propanol bruto. El producto se puede purificar mediante cromatografía por columna. n_D^{20} 1,5705; $[\alpha]_D^{20}$ -16,3°.

1150 Ejemplo 23.

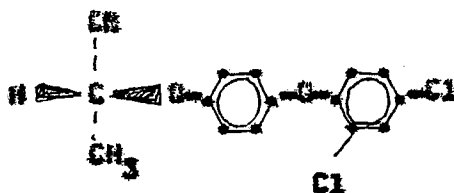
D-(-)-2-(4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi)-propanoíl-N,N-dietilamida.

A una solución de 7,2 g (99 milimoles) de dietilamina en 20 ml de tolueno se le agrega a gotas, en el transcurso de una hora, una solución de 15,5 g (45 milimoles) de cloruro del ácido D-2-(4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi)-propiónico (compárese el ejemplo 21). Se aspira el precipitado de hidrócloruro amónico producido, y el filtrado se lava con ácido clorhídrico diluido y agua. Después de secar y evaporar el disolvente, restan 15,1 g de D-(-)-2-(4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi)-propión-N,N-dietilamida; n_D^{20} 1,5652; $[\alpha]_D^{20}$ -1,7°.

1160

Ejemplo 24.

D-2-(4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi)-acetonitrilo.



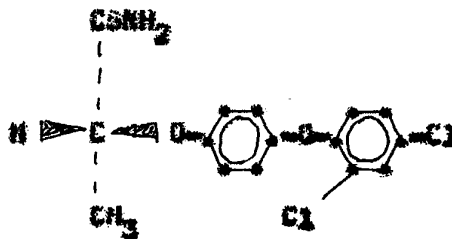
1165

1170 14,8 g (45 milimoles) de D-2- β -(2,4-diclorofenoxi)-
fenoxi γ -propionamida (ejemplo 21) se disuelven en 50 ml de
tolueno y se mezclan con 50 ml (0,68 moles) de cloruro de tior-
nilo. Se hierve durante 16,5 horas a reflujo, y seguidamente
se expulsa el tolueno, así como el cloruro de tiornilo que no
ha reaccionado, mediante destilación, a lo último bajo pre-
sión reducida. El residuo oscuro se recibe en cloroformo, se
lava con una solución de bicarbonato sódico y agua, y se se-
ca. Después de evaporar restan 14,9 g de D-2- β -(2,4-dicloro
1175 fenoxi)-fenoxi γ -propionitrilo bruto, que se purifica por vía
cromatográfica por columna; se obtienen con ello 10,2 g
(73 % de la teoría) de producto, con n_D^{20} 1,5710.

Ejemplo 23:

D-2- β -(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi γ -propionitrilo

1180



1185

13,8 g (40 milimoles) de D-2- β -(2,4-diclorofenoxi)-
fenoxi γ -propionamida (ejemplo 21) se agitan en 150 ml de
acetonitrilo, junto con 5,1 g (52 milimoles) de trietilamina
y 17,8 g (40 milimoles) de P₄S₁₀ durante 23 horas a tempe-
ratura ambiente. Se filtra el sólido precipitado, se expulsa

1190 al disolvente mediante evaporación a presión reducida, y al residuo restante se recibe en cloroformo. Se separan las partes que eventualmente no se hayan disueltas. La fase cloroformica se lava seguidamente con ácido clorhídrico diluido, lejía sódica y agua, se lava y se vaporiza. Restan 10,3 g

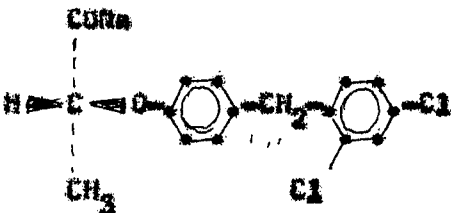
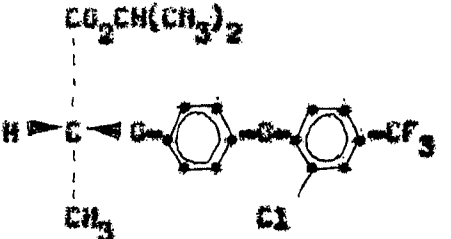
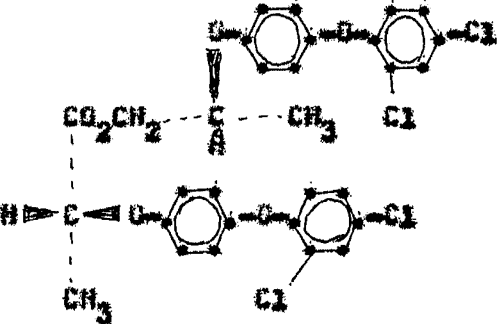
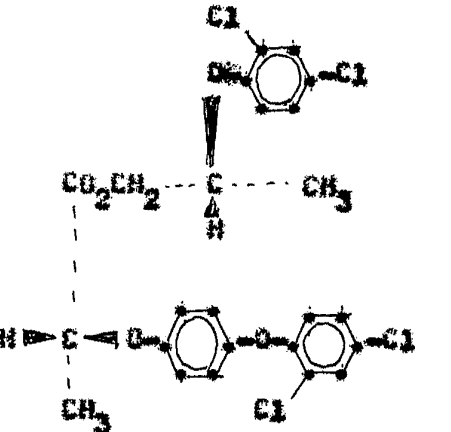
1195 (75 % de la teoría) de D-(-)-2- α -(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi-7-propionilamida. Después de recristalizar desde etanol se obtienen cristales de color amarillo claro con un punto de fusión de 153 - 153,8° C; $[\alpha]_D^{20} = 15,48$.

De manera análoga se obtienen:

1200	Ejemplo no	Estructura	Datos físicos	Obtenido con fórmula al ejem- plo.
	26		$[\alpha]_D^{20} + 18,90$	1
	1205		$n_D^{20} 1,5451$	
	27		$[\alpha]_D^{20} + 23,70$	1
	1210	<p>(en mezcla con 40 % de</p>		
	1215			

Ejemplo	Estructura	Datos físicos	Obtenido conforme al ejemplo.
1220	<p>28</p>	<p>Pf. 84-88°C $[\alpha]_D + 12,19$</p>	2
1225	<p>29</p>	<p>Pf. 78-80°C $[\alpha]_D + 12,69$</p>	2
1230	<p>30</p>	2	
1235	<p>(en mezcla con 40 % de)</p>	<p>$[\alpha]_D + 11,08$</p>	2
1240	<p>31</p>	<p>Pf. 69-78°C $[\alpha]_D + 11,18$</p>	2

Ejemplo Nº	Estructura	Datos físicos	Obtenido conforme al ejemplo.
1245	<p>32</p>	<p>PP. 60-6C $[\alpha]_D^{20} + 10,30$</p>	19
1250	<p>33</p>	<p>$[\alpha]_D^{20} + 11,00$</p>	19
1255	<p>34</p>	<p>$[\alpha]_D^{20} + 6,90$</p>	19
1255	<p>35</p>	<p>PP. 67-686C $[\alpha]_D^{20} + 22,10$</p>	10
1260	<p>36</p>	<p>PP. 65-756C $[\alpha]_D^{20} + 11,90$</p>	18
1265	<p>37</p>	<p>$[\alpha]_D^{20} + 10,20$</p>	19

Ejemplo no	Estructura	Datos físicos	Obtenido conforme al ejemplo
1270	<p>38</p> 	<p>Pf. 95-96°C $[\alpha]_D^{20} + 4,5^{\circ}$</p>	19
1275	<p>39</p> 	<p>$n_D^{20} 1,5088$</p>	6
1280	<p>40</p> 	<p>$n_D^{20} 1,5796$ $[\alpha]_D^{20} - 6,1^{\circ}$</p>	6
1285	<u>datos</u> (obtención del componente alcohólico, véase el ejemplo 22)		
1290	<p>41</p> 	<p>$n_D^{20} 1,5750$ $[\alpha]_D^{20} - 9,0^{\circ}$</p>	6

Ejemplo No	Estructura	Datos físicos	Obtenido conforme al ejemplo
1295	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11} \text{ (n)} \\ \\ \text{H} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$	$n_D^{20} 1,5437$ $[\alpha]_D^{20} + 13,50$	6
1300	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl} \\ \\ \text{H} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$	$n_D^{20} 1,5900$ $[\alpha]_D^{20} + 0,90$	6
1305	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$	$n_D^{20} 1,5605$ $[\alpha]_D^{20} + 16,40$	6
1310	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{20} 1,5500$ $[\alpha]_D^{20} + 21,50$	6
1315	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17} \text{ (n)} \\ \\ \text{H} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{20} 1,5240$ $[\alpha]_D^{20} + 11,00$	6

Ejemplo No	Estructura	Datos físicos	Obtenido conforme al ejemplo
1320		$n_D^{20} 1,5349$ $[\alpha]_D^{20} + 16,38$	6
1325		<p>PF. 520</p> $[\alpha]_D^{20} + 12,46$	6
1330		$n_D^{20} 1,5780$	6
1335		$n_D^{20} 1,6189$	6
1340		$n_D^{20} 1,5869$	6

Ejemplo	Estructura	Datos Fisicos	Obtenido conforme al ejemplo
1345	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{Ox} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Cl</p>	$n_D^{20} 1,5680$	6
1350	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CF}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		6
1355	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CF}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	PF. 48-54°C	6
1360	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CF}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{20} 1,5324$ $[\alpha]_D^{20} + 6,80$	6
1365	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{20} 1,5411$ $[\alpha]_D^{20} + 4,10$	6

Ejemplo	Estructura	Datos físicos	Estado conforme al ejemplo
1370	(en mezcla con 40% de		
1375			
1380	S7		$n_D^{20} 1,5580$
			$[\alpha]_D^{20} = 10,40$
1385	en mezcla con 40 % de		
1390			

Ejemplo	Estructura	Datos físicos	Obtenido conforme al ejemplo
1399		n_D^{20} 1,5636 $[\alpha]_D^{20}$ -11,99	6
1400		n_D^{20} 1,6082 $[\alpha]_D^{20}$ +15,46	6
1405			
1410		n_D^{20} 1,5868 $[\alpha]_D^{20}$ -21,18	23
1415		PP. 130-1316C $[\alpha]_D^{20}$ -15,88	23

Ejemplo	Estructura	Datos físicos	Obtenido conforme al ejemplo
1420 63		$n_D^{20} 1,5742$ $\Delta n_D^{20} -10,78$	23
1425 64		Pf. 150-151°C $\Delta n_D^{20} -25,58$	23
1430 65		Pf. 119-120°C	23
1435 66		Pf. 94-99°C $\Delta n_D^{20} 21,60$	23
1440 67		$n_D^{20} 1,5549$ $\Delta n_D^{20} -16,80$	23

Ejemplo	Estructura	Datos físicos	Obtenido conforme al ejemplo
1445	(en mezcla con 40 % de		
1450	<p>Chemical structure showing a central carbon atom bonded to a hydrogen atom (H) on a wedge, a methyl group (CH₃) on a dash, and a carbonyl group (C=O) bonded to a nitrogen atom (N). The nitrogen atom is also bonded to a methyl group (CH₃) and a phenyl ring (C₆H₅(n)). The phenyl ring is further substituted with a -CH₂- group attached to another phenyl ring which has a chlorine atom (Cl) at the para position.</p>		
1455	<p>Chemical structure showing a central carbon atom bonded to a hydrogen atom (H) on a wedge, a methyl group (CH₃) on a dash, and a carbonyl group (C=O) bonded to a nitrogen atom (N). The nitrogen atom is also bonded to a hydrogen atom (H) and a phenyl ring (C₆H₅). The phenyl ring is further substituted with a -CH₂- group attached to another phenyl ring which has chlorine atoms (Cl) at the 2 and 4 positions.</p>	Pf. 94-100	23
1460	<p>Chemical structure showing a central carbon atom bonded to a hydrogen atom (H) on a wedge, a methyl group (CH₃) on a dash, and a carbonyl group (C=O) bonded to a nitrogen atom (N). The nitrogen atom is also bonded to a methyl group (CH₃) and a methoxy group (OCH₃). The phenyl ring is further substituted with a -CH₂- group attached to another phenyl ring which has chlorine atoms (Cl) at the 2 and 4 positions.</p>	$[\alpha]_D^{20} -22,30$	23

EJEMPLOS BIOLÓGICOS

1465 Los compuestos D-(+) ópticamente activos (en particular véanse las tablas) fueron ensayados en pruebas al aire libre, comparándose con los racematos correspondientes en el procedimiento de crecimiento ulterior contra diversas hierbas dañinas. Los tamaños de las parcelas fueron de 5 y respectivamente 10 m²; se trabajó con 3 a 4 repeticiones. Los compuestos fueron formulados en forma de emulsiones concentradas, y aplicados en cantidades distintas de aplicación por hectárea, siendo el gasto de agua de 500 l/ha, y ascendiendo la cantidad de líquido con relación a 1 ha a 500 l en cada caso.

1475 La eficacia de los productos se comprobó 30 a 35 días después del tratamiento mediante "BEA-Schema 1-9" (Biologische Bundesanstalt, Braunschweig), significando 1 un efecto al 100 %, y 9, ningún efecto. En las plantas de cultivo significa 1 ningún daño, y 9 un daño total de las plantas. La tolerancia mostrada por las plantas de cultivo se midió además por primera vez una semana después del tratamiento.

1480 Los valores ED₉₅ y respectivamente ED₉₈ indicados en la tabla, señalan la dosis de sustancia activa por hectárea con la que se destruyen 95 % y respectivamente 98 % de las plantas dañinas (ED = "effective dose").

Ejemplo 1.

Lucha contra la cola de zorra ("Alopecurus myosuroides") en remolachas azucareras por el procedimiento de después

del crecimiento.

1490 En el momento del tratamiento, las remolachas azucareras se encontraban en la fase de 6 - 8 hojas. Los valores ED han sido indicados en la Tabla I.

TABLA I

1495	Compuesto del ejemplo (3) kg/ha de AS	Racemato Kg/ha de AS	Cantidad empleada de Compuesto : Racemato
ED ₉₅	0,44	0,76	1 : 1,73
ED ₉₈	0,66	1,10	1 : 1,67

1500 El ahorro de sustancia activa es por consiguiente de 40 y respectivamente 43 %, en comparación con el racemato. En las remolachas azucareras tratadas no se produjo fitotoxis en ningún momento.

Ejemplo II:

1505 Lucha contra el almorajo ("Echinochloa crus galli") en remolachas azucareras (fase de 4 - 6 hojas) por el procedimiento de después del crecimiento (resultado: véase la Tabla II):

TABLA II:

1510	Compuesto del ejemplo (3) kg/ha de AS	Racemato Kg/ha de AS	Cantidad empleada de Compuesto : Racemato
ED ₉₅	0,16	0,27	1 : 1,68
ED ₉₈	0,34	0,55	1 : 1,62

1515

El ahorro de sustancia activa, a igual éxito de la lucha, asciende por lo tanto a 38 y respectivamente 41 %, en comparación con el racemato. En la remolacha azucarera no se produjo ningún daño de cultivo.

Figura III:

1520

Lucha contra la avena loca ("Avena fatua") y la cola de zorra ("Alopecurus cynosuroides") en remolachas azucareras (fase de 5 hojas) por el procedimiento de después del crecimiento (resultados véase la Tabla III)

TABLA III:

1525

	Compuesto del ejemplo (10) Kg/ha de AS	Racemato Kg/ha de AS	Cantidad empleada Compuesto : Racemato
ED ₉₅			
"Avena f."	0,44	0,80	1 : 1,82
ED ₉₈			
"Alopecurus"	0,52	0,95	1 : 1,83

1530

El ahorro de sustancia activa, a igual éxito de la lucha, asciende por lo tanto a 45 %, en comparación con el racemato. En las plantas de cultivo no se produjo fitotoxía.

Figura IV:

1535

Lucha contra la avena loca y la cola de zorra en remolachas azucareras (fase de 5 hojas) por el procedimiento de después del crecimiento (resultados véase la tabla IV).

Tabla IV

1540	Compuesto del ejemplo (3) kg/ha de AS	Recamato kg/ha de AS	Cantidad empleada Compuesto: Recamato
<u>"Alpecurus"</u>			
ED ₉₅	0,15	0,32	1 : 2,14
ED ₉₈	0,25	0,42	1 : 1,68
<hr/>			
1545	<u>"Avena f.v."</u>		
ED ₉₅	0,21	0,55	1 : 2,62
ED ₉₈	0,25	0,65	1 : 2,60

1550 El ahorro de sustancia activa en la lucha contra la cola de zorra asciende por consiguiente a 41 y respectivamente 55 % con relación al recamato. En el caso de la avena loca asciende el ahorro a 52 %.

1555 Si en las mismas condiciones se emplea el éster etílico del ejemplo 1, asciende el ahorro de sustancia activa a aproximadamente 42 %.

Ejemplo 11

	Recamato kg/ha de AS	relativo	Compuesto del ejemplo (4) kg/ha de AS	relativo
ED ₉₈	1,10	100	0,65	59

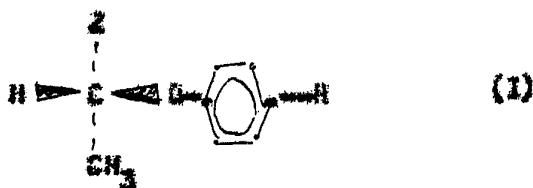
1560 El ahorro de sustancia activa asciende por lo tanto

a 41 % en comparación al tratamiento, a igual éxito de la lucha.
En el trigo marxal no se produjo ningún dato de cultivo.

REIVINDICACIONES

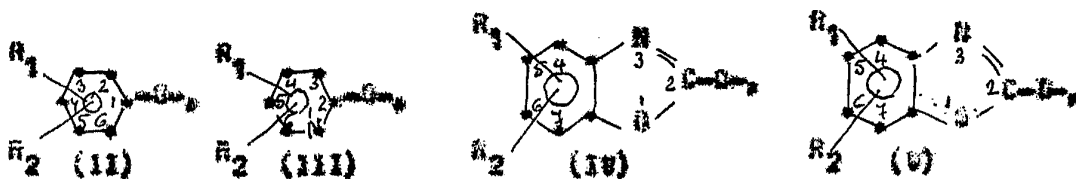
1). Procedimiento para la obtención de compuestos herbicidas ópticamente activos, de fórmula general I

1565

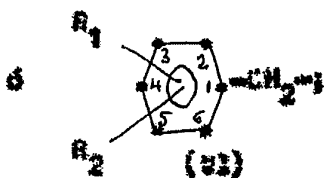


1570

en la que
R significa un grupo de las fórmulas



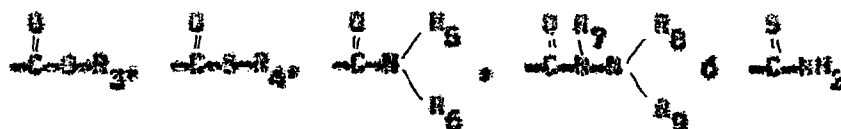
1575



1580

R₁, hidrógeno, halógeno o CF₃;
R₂, hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), halógeno o NO₂, a condición de que si R es un radical de las fórmulas II, III ó VI, R₁ no es hidrógeno;
Z, un grupo de las fórmulas

1588



R_3 hidrógeno, alcoholo (C_1-C_{12}) que eventualmente puede estar sustituido por 1 - 5 átomos de halógeno y/o por

1590

NH_2 , amina (C_1-C_9), alcoholito (C_1-C_3), alcoxi (C_1-C_6)-alcoxi (C_2-C_6), halógeno-alcoxi (C_1-C_2), metoxi-etoxi-etoxi, alcoholamino (C_1-C_4), α -alcoholamino (C_1-C_4), fenilo, oxiranilo y furaxi, pudiendo este último estar sustituido así mismo una hasta dos veces por halógeno y/o

1595

alcoholo (C_1-C_4); cicloalcoholo (C_3-C_6) o halógeno-cicloalcoholo (C_3-C_6), alqueno (C_2-C_6), halógeno-alqueno (C_3-C_6) o cicloalqueno (C_3-C_6); alquilo (C_2-C_4) que eventualmente está sustituido una

1600

e dos veces por alcoholo (C_1-C_6), fenilo, halógeno o respectivamente alcoxi (C_1-C_2); Fenilo, que eventualmente está sustituido una a tres veces por alcoholo (C_1-C_3), amina (C_1-C_4), halógeno, NO_2 ó CF_3 ; furfurilo, tetrahidrofurfurilo o un equivalente catiónico de una base orgánica o inorgánica;

1605

R_4 alcoholo (C_1-C_6), que eventualmente está sustituido por alcoxi (C_1-C_4), halógeno o fenilo, pudiendo este último estar sustituido así mismo una a tres veces por alcoholo (C_1-C_4) y halógeno;

1610

alqueno (C_2-C_6) o fenilo, que eventualmente está

sustituido una a tres veces por alcoholo (C_1-C_4) y/o halógeno;

- 1615 R_5 y R_6 pueden ser iguales o distintos, y significan H, alcohilo (C_1-C_6), hidroxialcoholo (C_1-C_6), cicloalcoholo (C_5-C_6) o fenilo, que eventualmente esté sustituido una a tres veces por alcoholo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), halógeno o CF_3 (a condición de que R_5 y R_6 no sean conjuntamente fenilo), o bien pueden formar conjuntamente una cadena de metileno con 2, 4 ó 5 eslabones, en la que un grupo CH_2 puede estar sustituido eventualmente por O, NH o $N(CH_3)$;
- 1620

R_7 : H ó CH_3 ;

R_8 : H, CH_3 ó C_2H_5 ;

R_9 : H, CH_3 , C_2H_5 ó fenilo,

- 1625 con la limitación de que si R_1 es trifluorometilo, R_2 hidrógeno y R un grupo de la fórmula II, R_3 no es hidrógeno. caracterizado porque:

a) fenolas o fenolatos sustituidos correspondientemente, de la fórmula

1630

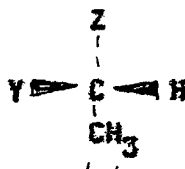


(VII)

en la que X significa un átomo de álcali o hidrógeno, se hacen reaccionar con ésteres L-propiónicos sustituidos de

la fórmula general

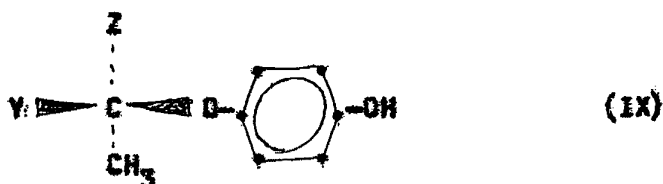
1635



en la que Y significa cloro, bromo o un grupo sulfoni-
laxi, o bien,

1640

b) en caso de ser R un radical de las fórmulas III, IV ó
V, también compuestos de la fórmula



1645

son hechos reaccionar con 2-halógeno-piridin, -benzotig-
zol o -benzoxazol sustituidos correspondientemente, y si
así se desea, se transforman los compuestos de la fór-
mula I obtenidos en otros compuestos de la fórmula I.

1650

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque, partiendo de los compuestos de fór-
mula general I y mediante reacciones conocidas, tales como
transesterificación, amidación, deshidratación, oxidación o
reducción, pueden obtenerse otros compuestos de fórmula gene-
ral I.

1655

3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado por el hecho de incorporar además a los cog

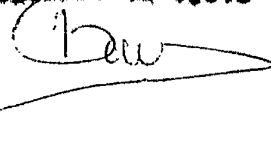
puestos de fórmula I, esteros auxiliares y sustratos usuales.

1660 4). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje de compuestos de fórmula I, en calidad de sustancia activa, oscila entre el 2 o 95 % en peso.

5). * PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS HERBICIDAS OPTICAMENTE ACTIVOS*.

1665 Esta memoria consta de 56 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 18 de Diciembre de 1.978

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Caw', with a long horizontal line extending to the right from the end of the signature.