

321203



1^{er}. CERTIFICADO DE ADICION

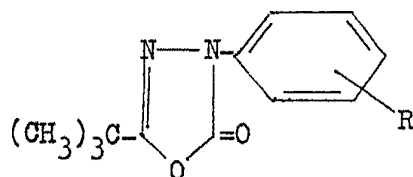
SC. 2779.

Memoria Descriptiva
sobre

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N^o 307.031 concedida el 20 de Febrero de 1965, por : "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FENIL-3 TERCIOBUTIL-5 OXADIAZOLONAS".

Solicitante: RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente en 22, Avenue Montaigne, PARIS 8e, Francia.

En la patente principal se han descrito nuevas fenil-3 terciobutil-5 oxadiazolonas-2 de fórmula general:



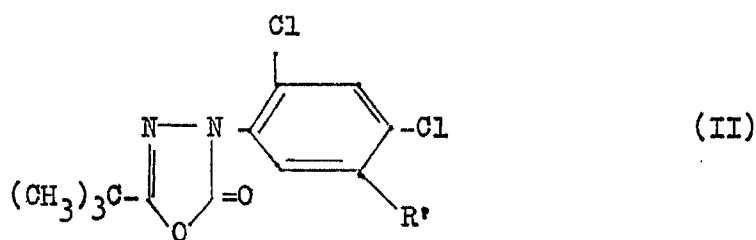


así como su procedimiento de preparación y las composiciones que los contienen.

- En la fórmula (I), R representa uno o varios de los agrupamientos siguientes: átomos de hidrógeno o de halógeno, radicales nitro, ciano, hidroxilo, un radical inferior, alqueno inferior, alquenoiloxilo inferior, alquinoxicarbonilo inferior, alquiltio inferior, alcanosulfonilo inferior, carbomilo eventualmente sustituido, sulfamilo eventualmente sustituido o trifluormetilo, significando el calificativo "inferior" aplicado a determinados de estos radicales que los radicales considerados contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

- La patente principal ofrece cierto número de ejemplos de productos específicos que ilustran esta categoría de productos (I) cuyo interés es el de ser activos en particular contra las gramíneas.

- Prosiguiendo el estudio de esta serie de productos, se ha hallado que los compuestos de fórmula general:



en la que R' representa un radical metoxilo, etóxilo, propoxilo o butoxilo, poseen una actividad herbicida superior a la de los productos específicamente descritos en la patente principal.

321203 - 3 -



Las pruebas siguientes, que son ensayos de tipo corriente en la investigación de la actividad de los productos sobre las plantas, muestran la actividad herbicida de los productos de fórmula (II), estableciéndose la comparación con la terciobutil-5 (dicloro-2,4 fenil)-3 oxadiazol-1,3,4 ona-2, que es el mejor producto de la patente principal.

5.

Prueba de prebrote en macetas.

10. Se sembraron semillas de diversas especies vegetales en número determinado en la superficie de la tierra contenida en macetas en materia plástica y compuesta de una mezcla a partes iguales de tierra vegetal y de arena de Seine tamizada. Se pulverizó regularmente sobre la superficie de la tierra de cada maceta 1 cc de una solución de los productos a estudiar. Se recubrieron las semillas a continuación de una tierra no tratada y se dejaron germinar bajo tubos fluorescentes a una temperatura de 20°C durante 20 días. El número y la altura de las plantas de cada maceta se midieron entonces y se compararon a los de las plantas de referencia (plantas que habían recibido agua destilada en lugar de la solución de los productos a estudiar). Se determinó entonces el porcentaje de las semillas germinadas (N %) y de la altura de las plantas (H %) con respecto a las plantas de referencia.
- 15.
- 20.
- 25.

Prueba de post-brote en macetas.

30. Se situaron plantones jóvenes de diversas especies vegetales (que presentaban 2 hojas o que habían alcanzado la fase de las hojas cotiledóneas según las especies) en macetas, y se anotó su altura media.

321203



Se trataron entonces estos plantones por pulverización con soluciones de los productos a estudiar a la concentración deseada (1 cc por maceta). Las macetas así tratadas se situaron en invernadero a una temperatura de 20°C durante 20 días. Se anotó entonces el porcentaje de las plantas vivas (N %) y de su crecimiento medio (A %) con relación a las plantas de referencia (plantas que habían recibido agua destilada).

5.

Las soluciones de producto activo utilizadas en estas pruebas se prepararon de la manera siguiente:

10.

1º) En primer lugar se preparó una solución concentrada emulsionable que tenía la composición siguiente:

15.

- Producto activo 500 g
- Producto de condensación de óxido de etileno sobre octilfenol (10 moles de óxido de etileno por 1 mol de octilfenol) 50 g

20.

- Dioctilsulfosuccinato de sodio. 25 g
- Mezcla acetofenona/tolueno (a volúmenes iguales). q.s. 1000 cc

25.

2º) Se diluyó a continuación esta solución con agua para disponer de soluciones cuyo empleo en las condiciones indicadas (1 cc por maceta) correspondiente a la aplicación de 1 kilo de producto activo por hectárea.

Los ensayos efectuados dieron así los resultados consignados en la Tabla siguiente:

321203

- 5 -



Producto de comparación	Ensayo en prebrote						Ensayo en post-brote					
	Trigo		Lenteja		Rábano		Trigo		Lenteja		Rábano	
	N %	H %	N %	H %	N %	H %	N %	A %	N %	A %	N %	A %
	10	5	0	0	40	41	68	39	68	48	69	65

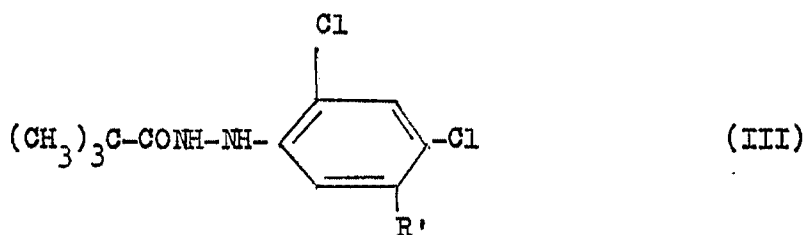
Productos
según
la adición

$R' = -OC_3H_7^{iso}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$R' = -OCH_3$	0	0	13	47	54	20	0	0	0	0	47	47
$R' = -OC_2H_5$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$R' = -O-n.C_3H_7$	80	66	76	100	104	105	95	62	0	0	60	82
$R' = -O-n.C_4H_9$	100	100	100	100	100	100	65	77	12	7	72	57
$R' = -O-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C_2H_5$	50	20	74	108	43	45	31	26	50	60	35	43
$R' = -O-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$	41	38	100	100	33	35	22	33	100	100	35	33



Los derivados de la oxadiazolona de fórmula (II) pueden prepararse por aplicación del procedimiento ya descrito en la patente principal, o sea, por acción del fosgeno sobre las hidrazidas de fórmula general:

5.



10.

donde R' tiene la misma significación arriba indicada.

Se efectúa la reacción en un disolvente orgánico o en el agua, a una temperatura comprendida entre 20 y 120°C. Como disolvente orgánico se utiliza, por ejemplo, un hidrocarburo aromático, tal como el benceno o el tolueno o un éter, tal como el dioxano.

15.

El ejemplo siguiente ilustra la preparación de los productos de fórmula (II) que constituyen el objeto de la presente adición.

20. EJEMPLO -

Se calienta, hasta que el desprendimiento gaseoso cesa y llevando la temperatura del medio reaccional progresivamente a 100-110°C aproximadamente, una solución de 28,5 g de trimetilacetil-1 (dicloro-2,4 isopropiloxi-5 fenil)-2 hidrazina en 132 cc de solución toluénica de fosgeno al 20%. Después de concentración de la solución toluénica bajo una presión reducida, se recristaliza el sólido residual en etanol.

25.

Se obtienen así 23 g de (dicloro-2,4 isopropiloxi-5 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4

30.



ona-2 fundente a 90°C.

5. La trimetilacetil-1 (dicloro-2,4 isopropiloxi-5 fenil)-2 hidrazina (P.F. = 100°C) de partida se obtiene por acción del cloruro de trimetilacetilo sobre la dicloro-2,4 isopropiloxi-5 fenilhidrazina (P.F.= 71°C) en el benceno en presencia de trietilamina.

10. Operando como queda descrito, a partir de materias primas apropiadas, se prepararon los siguientes productos:

	Fórmula (II) -R'	Punto de fusión
15.	-O-CH ₃	124°C
	-O-C ₂ H ₅	101°C
	-O-n-C ₃ H ₇	83°C
	-O-n-C ₄ H ₉	65-66°C
	-O-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	84°C
20.	-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	106°C

25. En razón de las notables propiedades que poseen, los productos de fórmula (I) pueden ser utilizados para el tratamiento de cultivos donde las gramíneas constituyen las plantas parásitas. Pueden, por ejemplo, utilizarse para luchar contra el Panicum en los cultivos de arroz. En tales tratamientos pueden emplearse estos productos a razón de 0,5 a 25 kg.



por hectárea.

La presente adición se refiere igualmente a las composiciones herbicidas que contienen por lo menos una de las oxadiazolonas de fórmula (II) en asociación con uno o varios diluyentes compatibles con la o las oxadiazolonas y convenientes para la utilización en agricultura.

5. Pueden ser las composiciones sólidas si se emplea un diluyente sólido pulverulento compatible,
10. tal como el talco, la magnesia calcinada, el kieselguhr, el fosfato tricálcico, el polvo de corcho, el negro adsorbente o también una arcilla, como por ejemplo, el caolín o la bentonita. Estas composiciones sólidas se preparan con ventaja por trituración del compuesto
15. activo con el diluyente sólido o por impregnación del diluyente sólido con una solución del compuesto activo en un disolvente volátil, evaporación del disolvente y, si es necesario, trituración del producto para obtener un polvo.
20. Se pueden también obtener composiciones líquidas utilizando un diluyente líquido en el cual se disuelvan o dispersen el o los productos, según la adición. Puede presentarse la composición bajo la forma de una suspensión, de una emulsión o de una solución en un medio orgánico o hidro-orgánico. Las composiciones bajo la forma de dispersiones, soluciones
25. o emulsiones pueden contener agentes humectantes, dispersantes o emulsificantes del tipo iónico o no iónico, por ejemplo, sulfuricinoleatos, sales de amonio cuaternario o productos a base de condensados
- 30.

321203

- 9 -

28 Dic



- de óxido de etileno, tales como los condensados de óxido de etileno con el octilfenol, o ésteres de ácido graso de anhídrosorbitoles que se hayan solubilizado por eterificación de los radicales hidróxilos libres por condensación con el óxido de etileno. Es preferible utilizar agentes del tipo no iónico, ya que no son sensibles a los electrólitos. Cuando se desean emulsiones, pueden utilizarse las oxadiazolonas, según la invención, bajo la forma de
5. concentrados auto-emulsionables que contengan la sustancia activa disuelta en el agente dispersante o en un disolvente compatible con dicho agente, permitiendo una simple adición de agua obtener composiciones listas para el uso.
- 10.
15. El concentrado preparado para las pruebas comparativas que quedan descritas constituye un ejemplo de composición comercial contentiva de un producto, según la presente adición y utilizable después de su dilución para la lucha contra las gramíneas en ciertos cultivos.
- 20.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
25. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento, corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia Nº 36.781 de 29 de Octubre de 1965 acogiéndose,
30. por lo tanto a los beneficios que conceden los

321203

- 10 -



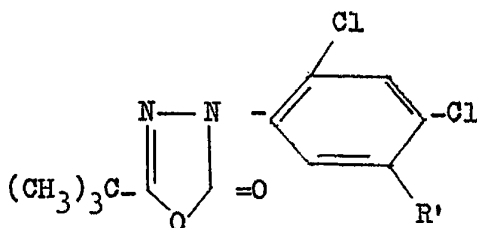
Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Primer Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 307.031 concedida en 20 de Febrero de 1965, por "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FENIL-3 TERCIOBUTIL-5 OXADIAZOLONAS"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:

5.

10.

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 307.031 concedida en 20 de Febrero de 1965, por "Procedimiento de obtención de fenil-3 terciobutil-5 oxadiazolonas, caracterizadas porque se obtienen los derivados de la oxadiazolona de efecto herbicida, de fórmula general:

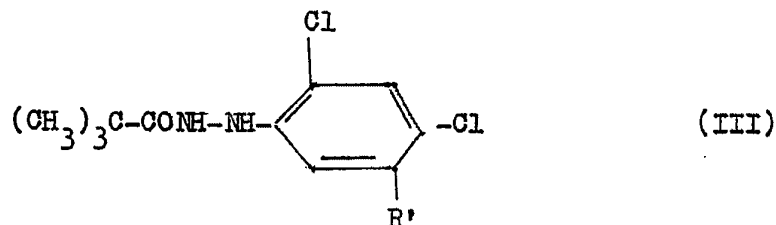
15.



20.

donde R' representa un radical metóxilo, etóxilo, propoxilo o butoxilo, por acción del fosgeno sobre las hidrazidas de fórmula general:

25.



en la que R' tiene los mismos significados de arriba.

2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de

321203

- 11 -



28 DIC 1965

la patente principal Nº 307.031 concedida en 20 de
Febrero de 1965, por "Procedimiento de obtención
de fenil-3 terciobutil-5 oxadiazolonas, tal y como
queda substancialmente descrito en la presente memoria.

5.

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

28 DIC 1965

Madrid,

RHONE-POULENC S.A.,

J. GÓMEZ ACEDO Y MODESTO

p. p. firmado: F. Hernández Ruiz