



387338

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: SC 3664.

387338

Memoria Descriptiva

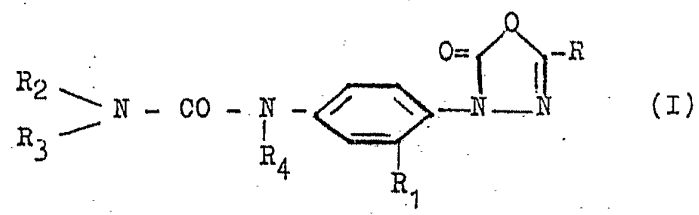
sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de derivados de la oxadiazolina.

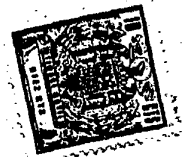
SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE 07 A.01
SUBCLASE B n

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

La presente invenci3n se refiere a nuevos derivados de la oxadiazolina de f3rmula general:



POOR QUALITY

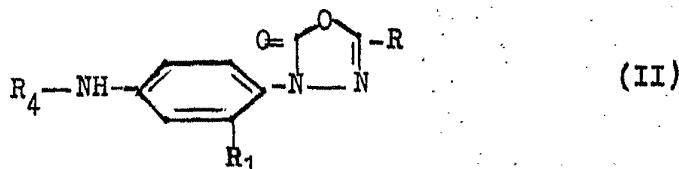


su preparación y las composiciones herbicidas que les contienen.

En la fórmula general (I), R representa un radical alquilo, fenilo ó fenilo sustituido por uno o varios átomos de halógeno ó radicales alquilos ó alquilo oxilos, R₁ representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo, alquilo xilo, nitro ó trifluormetilo, R₂ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, alquilo xilo, alquilo xilo ó alquilo xilo, R₃ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, y R₄ representa un átomo de hidrógeno.

En lo que precede y en lo que sigue, los radicales alquilos y las porciones alquilos de los radicales alquilo oxilos son de cadena recta ó ramificada y contienen de 1 a 4 átomos de carbono y los radicales alquilo xilos y las porciones alquilo xilos de los radicales alquilo oxilos contienen de 2 a 4 átomos de carbono.

Según la invención, los productos de fórmula general (I) pueden prepararse según los métodos conocidos de preparación de las úreas a partir de una amina de fórmula general:

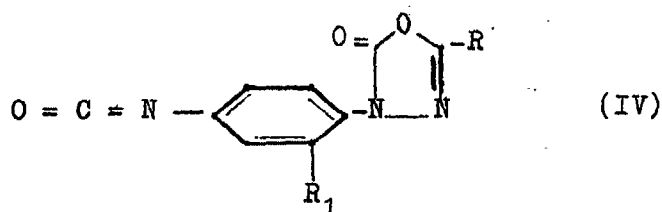


en la que R, R₁ y R₄ se definen como precedentemente.

Quando R₄ representa un átomo de hidrógeno, los productos de fórmula general (I) pueden obtenerse por acción de una amina de fórmula general:



en la que R_2 y R_3 se definen como precedentemente, sobre un isocianato de fórmula general:



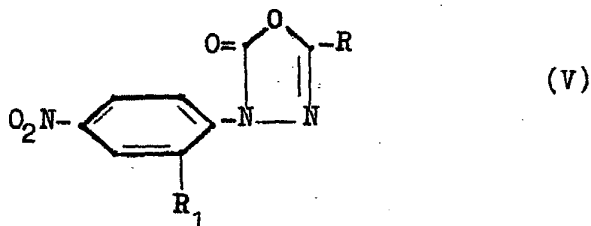
en la que R y R_1 se definen como precedentemente.

5. Generalmente la reacción se efectúa en un disolvente orgánico inerte tal como el benceno a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C.

10. Igualmente es posible añadir una solución acuosa de la amina de fórmula general (III) a una solución benecénica del isocianato de fórmula general (IV) bajo agitación y a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C.

Los isocianatos de fórmula (IV) pueden prepararse por acción del fosgeno sobre una amina de fórmula general (II) en la que R_4 representa un átomo de hidrógeno.

15. Las aminas de fórmula general (II) en las que R_4 representa un átomo de hidrógeno pueden obtenerse por reducción de un producto de fórmula general:



en la que R y R₁ se definen como precedentemente, bien por hidrogenación catalítica, bien por acción del hierro en medio ácido diluido

5. Los productos de fórmula general (V) pueden prepararse según el procedimiento que se describe en la patente francesa 1.394.774 y sus correspondientes extranjeras, en particular la patente americana 3.385.862.

10. Los nuevos productos de fórmula general (I) pueden purificarse eventualmente por métodos físicos tales como la cristalización o la cromatografía.

Los nuevos derivados de la oxadiazolina de fórmula general (I) presentan interesantes propiedades herbicidas.

15. La actividad herbicida se manifiesta en pre-brote ó en post-brote sobre las mono- y las dicotiledóneas. Además, los productos de fórmula (I) tienen una actividad selectiva y pueden, por ejemplo, utilizarse para la destrucción del vulpino en el trigo.

20. La presente invención se refiere igualmente a las composiciones agrícolas que contienen al menos una de las oxadiazolinas de fórmula (I) en asociación con uno o varios diluyentes compatibles con la ó las oxadiazolinas y convenientes para la utilización en agricultura. Estas composiciones pueden contener eventualmente otros pesticidas compatibles tales como herbicidas, insecticidas ó fungicidas. En estas composiciones el contenido en producto de fórmula general (I) puede estar comprendido entre 80 y 0,05 %.

30. Las composiciones pueden ser sólidas si se emplea un diluyente sólido pulverulento compatible, tal como el talco, la magnesia calcinada, el kieselguhr, el fosfato



tricálcico, el polvo de corcho, el negro adsorbente ó incluso una arcilla como por ejemplo el caolín ó la bentonita. Estas composiciones sólidas se prepararon ventajosamente por trituración del compuesto activo con el diluyente sólido ó por impregnación del diluyente sólido con una solución del compuesto activo en un disolvente volátil, evaporación del disolvente y, si es preciso, trituración del producto con el fin de obtener un polvo.

5. También se pueden obtener composiciones líquidas utilizando un diluyente líquido en el que él ó los productos según la invención se disuelven ó se dispersan. La composición puede presentarse en forma de una suspensión, de una emulsión ó de una solución en un medio orgánico o hidroorgánico. Las composiciones en forma de dispersiones, soluciones ó emulsiones pueden contener agentes humectantes, dispersantes o emulsificantes del tipo iónico ó no-iónico, por ejemplo sulfo-ricinoleatos, sales de amonio cuaternario o productos a base de condensado de óxido de etileno tales como los condensados de óxido de etileno con el octilfenol, ó ésteres de ácidos grasos de anhídrosorbitoles que se han solubilizado por eterificación de los radicales hidroxilos libres por condensación con el óxido de etileno. Es preferible utilizar agentes del tipo no iónico, porque no son sensibles a los electrolitos. Cuando se desean emulsiones, las oxadiazolinas según la invención pueden utilizarse en forma de concentrados autoemulsificantes que contienen la sustancia activa disuelta en el agente dispersante ó en un disolvente compatible con el citado agente, una simple adición de agua permite obtener composiciones listas para su empleo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

387338



- 6 -

Los derivados de oxadiazolinas de fórmula general (I) pueden emplearse según el efecto deseado y según la especie a tratar a dosis comprendidas entre 0,5 y 3 Kg por hectárea.

5. Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, muestran el modo en que la invención puede ponerse en práctica.

EJEMPLO 1

10. A una suspensión de 14,65 g de (cloro-2 isocianato-4 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 en 36 cm³ de benceno anhidro, se añaden, a 20°C y en 10 minutos 2,25 g de dimetilamina en solución en 14 cm³ de benceno anhidro. Siendo exotérmica la reacción la temperatura alcanza 35°C. El medio se vuelve homogéneo y después
15. aparece un precipitado. La agitación se prosigue durante 3 horas a 20°C, el precipitado formado se separa por filtración y a continuación se seca bajo presión reducida (0,5 mm de mercurio) a 20°C. Tras recristalización en 175 cm³ de etanol, se obtienen 13,45 g de [cloro-2(dimetil-3,3 ureido)-4 fenil]-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4
20. ona-2, que funde a 193°C.

La (cloro-2 isocianato-4 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 puede prepararse de la manera siguiente:


25. Se añaden 61,5 g de (cloro-2 amino-4 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 en 407 cm³ de solución toluénica de fosgeno al 20 %. Se calienta a continuación progresivamente la mezcla al reflujo hasta cese del desprendimiento gaseoso. Se evapora el disolvente bajo presión reducida (25 mm de mercurio) a 60°C, a continuación
- 30.



se seca el residuo a 20°C bajo presión reducida (0,5 mm de mercurio) hasta peso constante. Se obtienen de este modo 67,5 g de (cloro-2 isocianato-4 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 que funde a 63°C.

5. La (cloro-2 amino-4 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 de partida funde a 163°C, puede obtenerse por reducción (hierro en medio ácido diluido ó reducción catalítica) de la (cloro-2 nitro-4 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 que funde a 102°C.

10. Operando como precedentemente a partir de materias primas convenientes, se obtienen los productos siguientes:

Ejemplos	-R	R ₁ -	R ₂ -	R ₃ -	R ₄ -	PF°C
2	-C(CH ₃) ₃	H-	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	188
3	-C(CH ₃) ₃	Cl-	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	H-	132
4	-C(CH ₃) ₃	Cl-	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	H-	138
5	-C(CH ₃) ₃	Cl-	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	128
6	-C(CH ₃) ₃	Br-	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	202
7	-C(CH ₃) ₃	CF ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	191
8	-C(CH ₃) ₃	CF ₃ -	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	166
9	-C ₄ H ₉	Cl	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	142
10	- 	Cl	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	203
11	-C ₂ H ₅	Cl	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	187
12	-C(CH ₃) ₃	Cl	HC≡C-CH- CH ₃	CH ₃ -	H-	141

387338



Ejemplos	-R	R ₁ -	R ₂ -	R ₃ -	R ₄ -	PF ^o C
13	-C ₃ H ₇	Cl-	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	179
14	-C(CH ₃) ₃	Br-	HC≡C-CH(CH ₃)-	CH ₃ -	H-	133
15	-C(CH ₃) ₃	I-	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	214
16	-C(CH ₃) ₃	I-	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	156 des- gués 179
17	-C(CH ₃) ₃	Br-	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	160
18	-C(CH ₃) ₃	I-	HC≡C-CH(CH ₃)-	CH ₃ -	H-	145
19	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Cl-	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	H-	103
20	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Cl-	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	180
21	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Cl-	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	106
22	-CH(CH ₃) ₂	Cl-	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	168
23	-CH ₃	Cl-	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	195
24	-CH ₃	Cl-	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	130
25	-(CH ₂) ₃ CH ₃	CF ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	116
26	-CH(CH ₃) ₂	Cl-	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	100
27	-CH(CH ₃) ₂	Cl	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	H-	116 112

Ejemplos	-R	R ₁ -	R ₂ -	R ₃ -	R ₄ -	PF ^o C
28	-(CH ₂) ₃ CH ₃	CF ₃ -	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	82
29	-(CH ₂) ₃ CH ₃	CF ₃ -	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	H-	70-75
30	-C ₂ H ₅	Cl-	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	80
31	-C ₂ H ₅	Cl-	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	H-	100
32	-(CH ₂) ₂ CH ₃	Cl-	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	H-	93
33	-CH(CH ₃) ₂	CF ₃ -	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	102
34	-CH(CH ₃) ₂	CF ₃ -	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	H-	124
35	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CF ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	117
36	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CF ₃ -	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	82
37	-(CH ₂) ₂ CH ₃	Cl-	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	119
38	-C(CH ₃) ₃	Cl-	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	CH ₃ -	H-	146- 148
39	-CH(CH ₃) ₂	CF ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	CH ₃ -	H-	120
40	-CH(CH ₃) ₂	CF ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	155
41	-CH ₃	CF ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	156
42	-CH ₃	CF ₃ -	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	143
43	-CH ₃	CF ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	CH ₃ -	H-	102

387338

- 10 -



Ejemplos	-R	R ₁ -	R ₂ -	R ₃ -	R ₄ -	PF ₂ C
44	-CH ₃	CF ₃ -	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -	H-	124
45	-(CH ₂) ₃ CH ₃	Cl-	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	78
46	-(CH ₂) ₃ CH ₃	Cl-	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -	H-	80-82
47	-(CH ₂) ₂ CH ₃	CF ₃ -	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	85
48	-C(CH ₃) ₃	CF ₃ -	C ₂ H ₅	CH ₃ -	H-	127
49	-C(CH ₃) ₃	Br-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H-	134
50	-(CH ₂) ₂ CH ₃	CF ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	96
51	-(CH ₂) ₂ CH ₃	CF ₃ -	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -	H-	97
52	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Br-	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	182
53	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Br-	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	104
54	-(CH ₂) ₃ CH ₃	Br-	CH ₃ -	CH ₃ -	H-	143
55	-(CH ₂) ₃ CH ₃	Br-	CH ₃ O-	CH ₃ -	H-	89
56	-C(CH ₃) ₃	Br-	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -	H-	131
57	-C(CH ₃) ₃	Cl-	CH ₃ -	H-	H-	169

EJEMPLO 58

Se prepara un polvo humectable al 50 % de producto activo operando de la manera siguiente:

5. A 50 partes de \lceil cloro-2(dimetil-3,3 ureido)-4 fenil-7-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,5 ona-2, se añade 1 parte de Tween 80 (monooleato del derivado polioxietylénico del sorbitol), 20 partes de lignosulfito de calcio y 29 partes de kieselguhr 23. Tras trituración y tamizado, el polvo obtenido se utiliza tras dilución en agua para
10. destruir las malas hierbas.

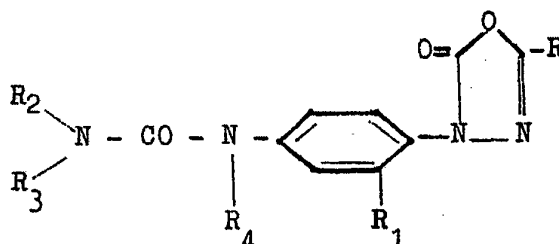
- N O T A -

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones 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, con fecha 16 de enero de 1970, bajo el número 7001573, acogiéndose por lo tanto a
20. los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE LA OXADIAZOLINA; caracterizándose por lo
25. siguiente:

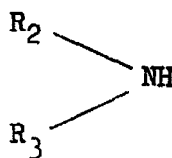
1ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de la oxadiazolina, de fórmula general:

387338

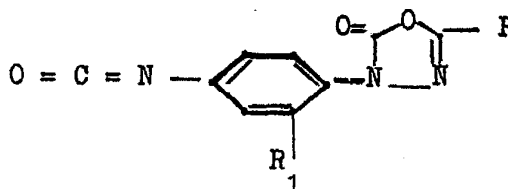
- 12 -



- en la que R representa un radical alquilo, fenilo ó fenilo sustituido por uno o varios átomos de halógeno o radicales alquilos ó alquiloilos, R₁ representa un átomo de hidrógeno ó de halógeno ó un radical alquilo, alquiloilo, nitro ó trifluormetilo, R₂ representa un átomo de hidrógeno ó un radical alquilo, alquenoilo, alquinoilo, alquiloilo ó alquenoiloilo, R₃ representa un átomo de hidrógeno ó un radical alquilo, y R₄ representa un átomo de hidrógeno, los radicales alquilos y las porciones alquilos de los radicales alquiloilos son de cadena recta o ramificada y contienen de 1 a 4 átomos de carbono y los radicales alquenoilos, alquinoilos y las porciones alquenoilos de los radicales alquenoiloilos contienen de 2 a 4 átomos de carbono, caracterizado porque: - cuando R₄ representa un átomo de hidrógeno, se hace reaccionar una amina de fórmula general:



en la que R₂ y R₃ se definen como precedentemente, sobre un isocianato de fórmula general:





en la que R y R_1 se definen como precedentemente.

2.- Procedimiento para la preparación de derivados de la oxadiazolina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAYO 1973

RHONE-POULENC, S.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MUDET
p. Firmado: L. Gaita Fernández