

403444

403444

PATENTE DE INVENCION

SC 3923/L.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



## Memoria Descriptiva

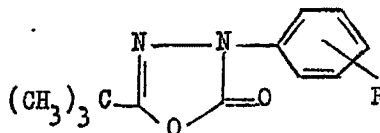
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE LA  
OXADIAZOLONA

*Solicitante* RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente en  
22 Avenue Montaigne, París 8<sup>o</sup>, Francia.

Int. Cl.: C07D

En la patente francesa 1.394.774 se han descrito  
las fenil-3 terciobutil-5 oxadiazolonas de fórmula gene-  
ral:



(I)





403444

en la que R<sub>1</sub> se define como anteriormente, presentan una actividad herbicida superior a la de los productos específicamente descritos en la patente francesa 1.394.774.

5. Los ensayos siguientes muestran la actividad de los productos según la invención en comparación con la de la terciobutil-5 (dicloro-2,4 fenil)-3 oxadiazol-1,3,4 ona-2 que es el mejor producto de la patente precitada.

Ensayo de pre-brote en tiestos

10. Semillas de diversas especies vegetales [trigo (*Triticum sativum*), lenteja (*Lens culinaris*), rábano (*Raphanus sativus*), remolacha potagera (*Beta vulgaris*) y vulpino de los campos (*Alopecurus agrestis*)] se siembran en número determinado en la superficie de un suelo contenido en tiestos de materia plástica y compuesto de una mezcla en partes iguales de tierra franca, mantillo y arena de río. Se pulveriza regularmente sobre la superficie del suelo de cada tiesto 1 cm<sup>3</sup> de una solución del producto a estudiar. Las semillas se recubren a continuación con un suelo no tratado y se dejan germinar bajo tubos fluorescentes a una temperatura de 22 a 24°C durante 20 días. El número y la altura de las plantas de cada tiesto se miden entonces y se comparan a los de los testigos (plantas que han recibido agua destilada en lugar de la solución del producto a estudiar).

15. Teniendo en cuenta el porcentaje de las plantas vivas y su crecimiento medio con relación a los testigos, la actividad herbicida se anota según el baremo siguiente:

Nota	Porcentaje de actividad
0	90-100
1	80- 90
2	60- 80
30. 3	40- 60
4	20- 40
5	0- 20

403444

- 4 -



Ensayo de post-brote en tiestos

- Jóvenes plantas de diversas especies vegetales (trigo, lenteja, rábano, remolacha y vulpino), que comprenden 2 hojas o que han alcanzado estado de hojas cotiledóneas según las especies,
5. se colocan en tiestos y se anota su altura media. Estas plantas se tratan entonces por pulverización con soluciones de los productos a estudiar a la concentración deseada ( $1 \text{ cm}^3$  por tiesto). los tiestos así tratados se colocan en invernadero a una temperatura de 22 a  $24^\circ\text{C}$  durante 20 días. Se anota entonces el porcentaje de las plantas vivas y su crecimiento con relación a los testigos (plantas que han recibido agua destilada).
- 10.

Teniendo en cuenta el porcentaje de las plantas vivas y su crecimiento medio con relación a los testigos, la actividad herbicida se anota según el baremo dado precedentemente.

15. Las soluciones de producto activo utilizadas en estos ensayos se han preparado de la forma siguiente:

1º - el producto activo finamente molido (400 mg) se suspende en una solución que contiene:

20. - acetona ...  $5 \text{ cm}^3$   
- Tween 80 ... 50 mg  
- Agua destilada que contiene 1 por mil de Scurol 0 ...  $40 \text{ cm}^3$

25. 2º - esta suspensión se diluye con agua que contiene 1 por mil de Scurol 0 para tener soluciones cuyo empleo en las condiciones indicadas ( $1 \text{ cm}^3$  por tiesto) corresponda a la aplicación de 1 kg de producto activo por hectárea.

Los ensayos se han efectuado con los productos siguientes:

30. - (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil) -3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 (producto A)  
- (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil) -3 alil-5 oxadiazol-1,3,4

403444

- 5 -



ona-2 (producto B)

- (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-3 propil-5 oxadiazol-1,3,4

ona-2 (producto C)

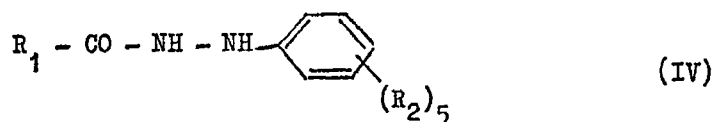
- (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil) -3 isopropil-5 oxadiazol-

5. 1,3,4 ona-2 (producto D).

Los resultados están consignados en la tabla siguiente:

Producto	PRE-BROTE					POST-BROTE				
	trigo	lenteja	Rabano	Remolacha	Vulpino	Trigo	Lenteja	Rabano	Remolacha	Vulpino
A	2	0	2	2	0	1	0	0	0	0
B	4	3	3	2	1	3	2	3	1	0
C	4	1	4	4	0	1	0	3	0	0
D	2	0	1	1	0	1	0	0	0	0
Comparación	4	1	3	2	1	2	3	3	1	1

15. Según la invención, los nuevos productos de fórmula general (II) pueden prepararse por acción del fosgeno sobre una hidrazida de fórmula general:



en la que  $R_1$  y  $R_2$  se definen como precedentemente.

20. Generalmente la reacción se efectúa en un disolvente orgánico 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.

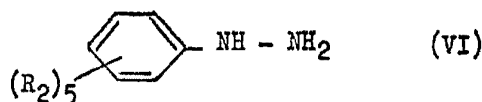
25. La hidrazida de fórmula general (IV) puede obtenerse por acción de un ácido de fórmula general:



403444



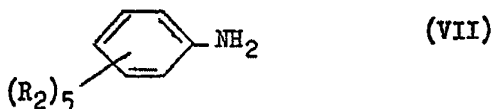
en la que R<sub>1</sub> se define como precedentemente o de un derivado de este ácido tal como el halógeno o el anhídrido sobre una hidrazina de fórmula general:



5. en la que R<sub>2</sub> se define como precedentemente.

La reacción se efectúa generalmente en un disolvente orgánico tal como el cloruro de metileno o la dimetilformamida eventualmente en presencia de agua.

10. La hidrazina de fórmula general (VI) puede obtenerse a partir de una anilina de fórmula general:



en la que R<sub>2</sub> se define como precedentemente, por diazotación y a continuación reducción de la sal de diazonio.

15. Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la preparación de los productos según la invención.

Ejemplo 1

20. Se añaden 22 g de trimetilacetil-1 (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-2 hidrazina a 103 cm<sup>3</sup> de una solución toluénica de fosgeno al 20%. Se calienta a continuación progresivamente la mezcla al reflujo hasta cese del desprendimiento gaseoso. Tras refrigeración, se concentra la solución filtrada bajo presión reducida (25 mm de mercurio) a 55°C. Por recristalización del sólido residual en etanol, se obtienen 20,5 g de (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1, 3,4 ona-2 que funde a 134°C.

25. La trimetilacetil-1 (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-2 hidrazina (PF = 144°C) de partida puede obtenerse por acción



del anhídrido trimetilacético sobre la dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenilhidrazina en cloruro de metileno.

5. La dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenilhidrazina (PF = 130°C) puede obtenerse por acción del nitrito sódico sobre la dicloro-2,4 propargiloxi-5 anilina en ácido clorhídrico (d = 1,18) y a continuación reducción de la sal de diazonio así formada por el cloruro estannoso.

10. La dicloro-2,4 propargiloxi-5 anilina (PF = 89°C) puede prepararse por reducción del derivado nitrado correspondiente por el hierro en etanol acuoso.

El dicloro-2,4 propargiloxi-5 nitrobenzeno (PF = 64°C) puede prepararse por condensación del cloruro de propargilo sobre el dicloro-2,4 nitro-5 fenol en acetonitrilo al reflujo en presencia de carbonato potásico.

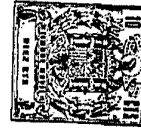
15. Ejemplo 2

Operando como en el ejemplo 1 pero a partir de 15 g de isobutiril-1 (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-2 hidrazina y 73,5 cm<sup>3</sup> de una solución toluénica de fosgeno al 20%, se obtiene, tras recristalización en etanol, 9,8 g de (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-3 isopropil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 que funde a 96°C.

20. La isobutiril-1 (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-2 hidrazina (PF = 162°C) de partida puede obtenerse por acción del cloruro de isobutirilo sobre la dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenilhidrazina en benceno en presencia de trietilamina.

25. Operando de la misma manera y a partir de materias primas convenientes, se preparan los productos siguientes:
- (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-3 alil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 que funde a 68°C
30. - (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-3 propil-5 oxadiazol-1,3,4

403444



ona-2 que funde a 52°C.

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

10. La presente invención se refiere igualmente a las composiciones herbicidas que contienen al menos un producto de fórmula general (II) en asociación con uno o varios diluyentes compatibles y convenientes para la utilización en agricultura. Estas composiciones pueden contener igualmente otros pesticidas compatibles tales como herbicidas, insecticidas o fungicidas.

15. En estas composiciones, el contenido en producto de fórmula general (II) puede estar comprendido entre 80 y 0,005 %.

20. Las composiciones pueden ser sólidas si se emplea un diluyente sólido pulverulento compatible, tal como el talco, la magnesia calcinada, el kieselgur, el fosfato tricálcico, el polvo de corcho, el negro adsorbente o también una arcilla como por ejemplo el caolin o la bentonita. Estas composiciones sólidas se preparan ventajosamente por molido del compuesto 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, molido del producto con el fin de obtener un polvo.

25.

30. También se pueden obtener composiciones líquidas utilizando un diluyente líquido en el que el o los productos según la invención se disuelvan o se dispersen. La composición puede presentarse en forma de una suspensión, de una emulsión o de

403444

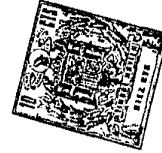


- una solución en un medio orgánico o hidroorgánico. Las composiciones en forma de dispersiones, soluciones o emulsiones pueden contener agentes humectantes, dispersantes o emulsificantes del tipo iónico o no-iónico, por ejemplo sulforicinoleatos, sales de amonio cuaternario o productos a base de condensado de óxido de etileno tales como los condensados de óxido de etileno con el octilfenol, o ésteres de ácidos grasos de anhídrosorbitoles que se han solubilizado por eterificación de los radicales hidroxilos libres por condensación con el óxido de etileno.
5. Es preferible utilizar agentes del tipo no-iónico, porque no son sensibles a los electrolitos. Cuando se desean emulsiones, las oxadiazolonas según la invención pueden utilizarse en forma de concentrados auto-emulsionables que contengan la sustancia activa disuelta en el agente dispersante o en un disolvente compatible con el citado agente, una simple adición de agua permite obtener composiciones listas para su empleo.
- 10.
- 15.

El ejemplo siguiente, dado a título no limitativo, ilustra una composición según la invención:

Ejemplo A

20. A 1.000 g de (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2, se añaden 100 g de un producto humectante obtenido por condensación de óxido de etileno y de octilfenol, a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por cada molécula de octilfenol. Esta mezcla se disuelve entonces en una mezcla a volúmenes iguales de acetofenona y de tolueno. El volumen de la solución se completa a 2.000 cm<sup>3</sup> por medio del mismo disolvente. Esta solución puede emplearse, tras dilución a 1.000 litros con agua, para luchar, por ejemplo, contra el Panicum en los cultivos de arroz. La solución diluida obtenida permite el tratamiento de una hectárea de cul
- 25.
- 30.



tivo.

403444

Ejemplo B

Operando como en el ejemplo A, pero utilizando la (dicloro-2,4 propargiloxi-5 fenil)-3 isopropil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2, se obtiene una composición conveniente para la lucha contra las gramíneas.

5.

N O T A

\*\*\*\*\*

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 el nº 71.19.980 de 2 de junio de 1.971, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE LA OXADIAZOLONA; caracterizándose por lo siguiente:

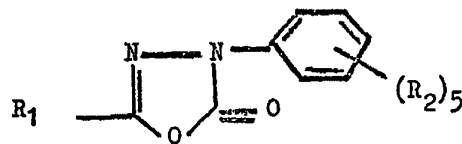
10.

15.

1.- Procedimiento para la obtención de derivados de

20.

la oxadiazolona, de fórmula general:



en la que el R<sub>1</sub> representa un radical alquilo recto o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un radical alquénilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono y los símbolos R<sub>2</sub> representan átomos o radicales monovalentes, idénticos o diferentes, elegidos entre los átomos de hidrógeno y de halógeno y los radicales alquinoxilos, cuya parte alquínilo contiene

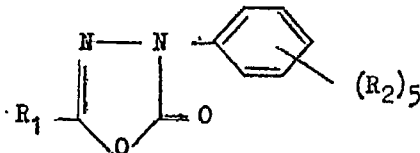
25.

2 JUN. 1972

403444

3 ó 4 átomos de carbono, siendo uno al menos un radical alquini-  
óxido, caracterizado porque se hace reaccionar el fosgeno sobre  
una hidrazida de fórmula general:

5.



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se definen como precedentemente.

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

10.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

2 JUN. 1972

Madrid,

RHONE-POULENC, S.A.

**J. GOMEZ ACEBO Y MODET**

R. R. Firmado: J. Suarez Diaz

*Jesús Suárez*