

PATENTE DE INVENCION

SC 3970/4104/II.



406550

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE LA
OXADIAZOLONA.

=====

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

=====

F.E. 28-4-75

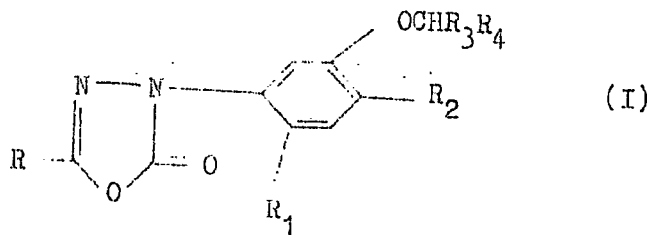
Int. Cl.: C04D

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de derivados de la oxadiazolona, que poseen en particular una actividad herbicida, así como, a las nuevas composiciones que contienen estos productos y a su empleo para la destrucción de plantas perjudiciales.

POOR
QUALITY



Los nuevos productos según la invención son derivados de la oxadiazolona de fórmula general:



en la que:

- 5. R representa un radical alquilo recto o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un radical cicloalquilo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono,
- R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o de halógeno o radicales alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono,
- 10. R₃ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o alquilo xilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- R₄ representa un radical CONR₅R₆ en el que R₅ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contenga de 1 a 4 átomos de carbono, alquenoilo que contenga de 2 a 4 átomos de carbono o alquilo xilo que contenga de 1 a 4 átomos de carbono y R₆ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contenga de 1 a 4 átomos de carbono o alquenoilo que contenga de 2 a 4 átomos de carbono.
- 15.
- 20.

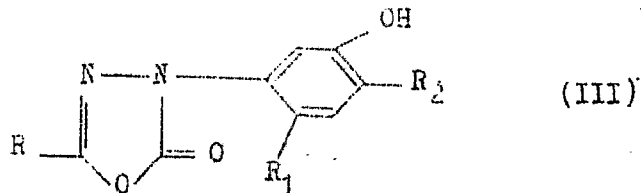
Según la invención, los productos de fórmula general (I) pueden obtenerse por acción de un producto de fórmula general:



- 25. en la que R₅ y R₆ se definen como precedentemente, sobre



un halogenuro de ácido de fórmula general:



en la que R, R₁, R₂ y R₃ se definen como precedentemente y X₁ representa un átomo de halógeno.

5. Generalmente la reacción se efectúa en un disolvente orgánico en presencia de un exceso de producto de fórmula general (IV).

10. Los halogenuros de ácido de fórmula general (V) pueden obtenerse por acción del cloruro de tionilo sobre un producto de fórmula general (I) en la que R, R₁, R₂ y R₃ se definen como precedentemente y R₄ representa un radical carboxi.

15. Los nuevos productos según la invención presentan propiedades herbicidas notables. Pueden utilizarse en tratamiento de pre- o post-brote. Su actividad se ejerce principalmente sobre las gramíneas y se manifiesta de una forma interesante igualmente sobre dicotiledóneas. Son activos a dosis comprendidas entre 0,25 y 5 kg/ha.

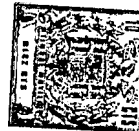
20. De un interés particular son los productos de fórmula general (I) en la que R representa un radical terciobutilo, R₁ y R₂ representan cada uno un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro, R₃ representa un radical alquilo y R₄ representa un radical CONR₅R₆ en el que R₅ representa un radical alquilo o alquiloilo y R₆ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo.
- 25.

La presente invención se refiere igualmente a las



- composiciones herbicidas que contienen como producto activo al menos un producto de fórmula general (I) 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 y fungicidas. En estas composiciones el contenido en producto de fórmula general (I) puede estar comprendido entre 80 y 0,005 %.
5. 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 o también una arcilla como por ejemplo el caolin o la bentonita. Estas composiciones sólidas se preparan 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 necesario, trituración del producto con el fin de obtener un polvo.
10. Se pueden obtener también composiciones líquidas utilizando un diluyente líquido en el que el o los productos según la invención se disuelven o dispersan. La composición puede presentarse en forma de una suspensión, de una emulsión o de 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 sulforricinoleatos, sales de amonio cuaternario o productos de base de condensados de óxido de etileno tales como los condensados de óxido de etileno con
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

406550



- el octilfenol, o ésteres de ácidos grasos de anhidro-sorbitoles que se han solubilizado por eterificación de los radicales hidroxilos libres por condensación con óxido de etileno. 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 autoemulsionables que contienen la sustancia activa disuelta en el agente dispersante o en un disolvente compatible con el citado agente, permitiendo una simple adición de agua obtener composiciones listas para su empleo.
- 5.
- 10.

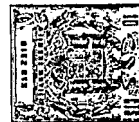
- Las composiciones según la invención pueden utilizarse en pre-brote o en post-brote para destruir las mono- y las dicotiledóneas parásitas. Además, los productos de fórmula general (1) presentan una actividad selectiva, las composiciones según la invención pueden utilizarse para desherbar selectivamente ciertos cultivos. Pueden emplearse por ejemplo para destruir el vulpino en los cultivos de trigo.
- 15.

20. Generalmente, las dosis a utilizar corresponden al empleo de 0,25 a 5 kg de materia activa por hectárea.

Los ejemplos siguientes ilustran a título no limitativo los productos según la invención y su procedimiento de preparación.

25. EJEMPLO 1

30. A una solución bencénica de $\sqrt{\text{dicloro-2,4 (cloro-carbonil-1 etoxi)-5 fenil-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 (23 mM) (obtenido a partir de 10 g de } \sqrt{\text{dicloro-2,4 (carboxi-1 etoxi)-5 fenil-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2, y 5 g de cloruro de tionilo)}} \text{ se añaden, en las proximidades de } 20^{\circ}\text{C y agitando, } 23 \text{ cm}^3 \text{ de una solución de di}$



metilamina en benceno con 99 g por litro.

5. Tras 2 horas y media, se vierte en el medio reacional 100 cm^3 de agua. Se agita durante 10 minutos y a continuación se decanta la capa orgánica y se la lava sucesivamente por 100 cm^3 de agua, 100 cm^3 de una solución de bicarbonato potásico al 10 % y 100 cm^3 de agua.

10. Tras secado y evaporación del disolvente se obtienen 10,5 g de residuo que funde a 120°C . Tras recristalización en ciclohexano se obtienen 7,5 g de $\text{[dicloro-2,4 (dimetilcarbamoil-1 etoxi)-5 fenil]-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2}$ que funde a 136°C tras una primera fusión a $124-125^\circ\text{C}$.

15. La $\text{[dicloro-2,4 (carboxi-1 etoxi)-5 fenil]-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2}$ de partida puede prepararse como sigue:

20. Se calienta a 80°C durante 24 horas la solución de 7,5 g de $\text{[dicloro-2,4 (metoxicarbonil-1 etoxi)-5 fenil]-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2}$, $15,5 \text{ cm}^3$ de ácido clorhídrico ($d = 1,18$) y 150 cm^3 de dioxano. Tras refrigeración, la solución se vierte sobre 750 cm^3 de agua y el precipitado formado se separa por filtración, se lava por 10 veces 25 cm^3 de agua a continuación se vierte en 200 cm^3 de solución de bicarbonato potásico al 10 %. Tras 30 minutos de agitación, se añade a la solución ligeramente turbia 2 g de negro decolorante, a continuación se agita aún durante 15 minutos. Se filtra. El filtrado se acidifica a pH 1 con ácido clorhídrico ($d = 1,18$). El precipitado formado se separa por filtración, se lava por 10 veces 20 cm^3 de agua y a continuación se seca bajo presión reducida
30. ($0,5 \text{ mm}$ de mercurio) a 20°C . Se obtienen así 5,2 g de [di-



cloro-2,4 (carboxi-1 etoxi)-5 fenil-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 que funde a 171°C.

EJEMPLOS 2 a 8

Operando como en el ejemplo 1, se preparan los

5. productos siguientes:

Ejemplos	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P.F.°C
2	C(CH ₃) ₃	Cl	Cl	CH ₃	CONH C ₂ H ₅	178
3	C(CH ₃) ₃	Cl	Cl	CH ₃	CONH-CH ₂ -CH=CH ₂	152-153
4	C ₂ H ₅	Cl	Cl	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	126
5	C(CH ₃) ₃	Cl	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	141
6	C(CH ₃) ₃	Cl	Cl	H	CON(CH ₃) ₂ después	135 143
7	CH(CH ₃) ₂	Cl	Cl	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	95
8	C(CH ₃) ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	136

10.

EJEMPLO 9

15.

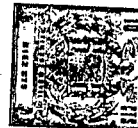
A la solución de 16,4 g de $\sqrt{\text{dicloro-2,4}}$ (cloro-carbonil-1 etoxi)-5 fenil-3 ciclopropil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 en 192 cm³ de benceno anhidro, se añade en 15 minutos, en las proximidades de 20°C y agitando, 47 cm³ de una solución de dimetilamina en benceno que contiene 92,4 g de dimetilamina por litro. Tras una noche de contacto, se vierten 150 cm³ de agua en el medio reaccional. Se agita durante 10 minutos y a continuación se decanta la capa orgánica; ésta se lava sucesivamente por 150 cm³ de una solución de bicarbonato potásico al 10 % y 150 cm³ de agua. Tras secado sobre sulfato sódico, se evapora el disolvente bajo presión reducida (20 mm de mercurio) a 50°C y se recristaliza el sólido residual en etanol y a continuación en acetona. De

20.

25.

este modo se obtienen 7,95 g de \angle dicloro-2,4 (dimetil-carbamoil-1 etoxi)-5 fenil-3 ciclopropil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 que funde a 160°C.

5. La \angle dicloro-2,4 (clorocarbonil-1 etoxi)-5 fenil-3 ciclopropil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 puede prepararse de la forma siguiente: se calienta al reflujo hasta cese del desprendimiento gaseoso la solución de 17,3 g de \angle dicloro-2,4 (carboxi-1 etoxi)-5 fenil-3 ciclopropil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 y de 8,5 g de cloruro de tionilo en 173 cm³ de cloroformo y a continuación se elimina el disolvente bajo presión reducida (20 mm de mercurio) a 60°C. Se obtienen de este modo 16,4 g de \angle dicloro-2,4 (clorocarbonil-1 etoxi)-5 fenil-3 ciclopropil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 en forma de un aceite viscoso.
10. La \angle dicloro-2,4 (carboxi-1 etoxi)-5 fenil-3 ciclopropil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2, utilizada como producto de partida, puede prepararse como se indica a continuación: Se calienta a 80°C durante 24 horas la solución de 20 g de \angle dicloro-2,4 (metoxicarbonil-1 etoxi)-5 fenil-3 ciclopropil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2, de 43 cm³ de ácido clorhídrico (d = 1,18) y de 400 cm³ de dioxano. Tras refrigeración, la solución se vierte sobre 2 litros de agua. El precipitado formado se separa por filtración, se lava por 2 veces 100 cm³ de agua y a continuación se añade a 260 cm³ de solución de bicarbonato potásico al 10 %. Se agita durante 20 minutos, se separa el insoluble por filtración, a continuación se acidifica el filtrado por adición de 22 cm³ de ácido clorhídrico (d = 1,18). El producto que sobrenada se extrae por 200 cm³ de cloruro de metileno y la solución clorometilénica se lava por 100 cm³ de agua. Tras secado sobre
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



sulfato sódico, se elimina el disolvente bajo presión reducida (20 mm de mercurio) a 55°C. Se obtienen de este modo 17,3 g de Δ dicloro-2,4 (carboxi-1 etoxi)-5 fenil-3 ciclopropil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 en forma de una masa vítrea que cristaliza lentamente (P.F. = 126-127°C).

5.

EJEMPLO 10

A 17,7 g de Δ dicloro-2,4 (clorocarbonil-1 etoxi)-5 fenil-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 y 6,3 cm³ de trietilamina en 180 cm³ de benceno anhidro, se añaden, en las proximidades de 20°C y agitando, 2,75 g de O,N-dimetilhidroxilamina. Se agita aún durante 2 horas y a continuación se añaden 100 cm³ de agua a la mezcla reaccional. Tras 10 minutos de agitación, la fase orgánica se decanta, se lava sucesivamente por 100 cm³ de una solución de bicarbonato

10.

potásico al 10 % y 100 cm³ de agua, se seca sobre sulfato sódico y a continuación se concentra a sequedad bajo presión reducida (20 mm de mercurio) a 50°C. El residuo se purifica por recristalización en ciclohexano, cromatografía sobre "Florisil" eluyendo con una mezcla benceno-cloroformo (9-1 en volúmenes) y finalmente recristalización en ciclohexano.

15.

Se obtienen de este modo 11,5 g de Δ dicloro-2,4 (N-metoxi N-metilcarbamoil-1 etoxi)-5 fenil-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 que funde a 124°C.

20.

La Δ dicloro-2,4 (clorocarbonil-1 etoxi)-5 fenil-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 puede prepararse a partir del ácido correspondiente: a partir de 16,95 g de Δ dicloro-2,4 (carboxi-1 etoxi)-5 fenil-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2, 8 g de cloruro de tionilo y 170 cm³ de cloroformo, se obtienen 17,7 g de Δ dicloro-2,4 (clorocarbonil-1 etoxi)-5 fenil-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4

25.

30.



ona-2 en forma de un aceite viscoso.

EJEMPLO 11

5. Operando como en el ejemplo 10, a partir de 8,4 g de [cloro-2 metil-4 (clorocarbonil-1 etoxi)-5 fenil]-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 y de 1,37 g de O,N-dimetil-hidroxilamina, se obtienen, tras recristalización en heptano, 4,25 g de [cloro-2 metil-4 (N-metoxi N-metilcarbamoil-1 etoxi)-5 fenil]-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 que funde a 115°C.

10.

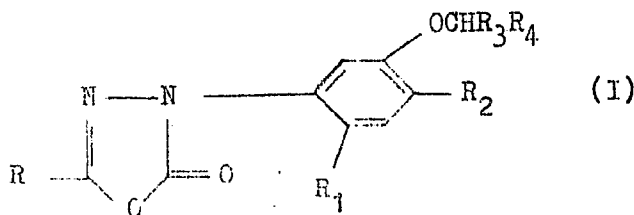
N O T A

15. 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 dos solicitudes de patente presentadas en Francia con los nos. y fechas: 71 32 587 de 9 de septiembre de 1971 y 72 24 327 de 5 de julio de 1972, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los

20. 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:

25.

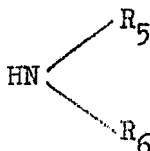
1.- Procedimiento para la obtención de derivados de la oxadiazolona de fórmula general:



MM

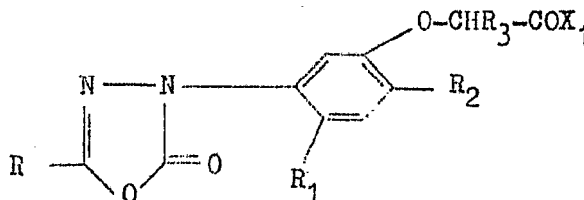


- en la que R representa un radical alquilo recto o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un radical cicloalquilo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o de halógeno o radicales alquilos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, R_3 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o alquilo xilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R_4 representa un radical CONR_5R_6 en el que R_5 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, alqueno xilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono o alquilo xilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y R_6 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o alqueno xilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar un producto de fórmula general:



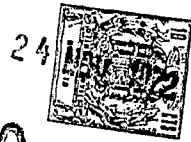
en la que R_5 y R_6 se definen como precedentemente, sobre un producto de fórmula general:

20.



en la que R, R_1 , R_2 y R_3 se definen como precedentemente y X_1 representa un átomo de halógeno.

2.- Procedimiento para la obtención de derivados de la oxadiazolona, tal y como queda sustancialmente descri



406550

to en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 NOV. 1972
RHONE-POULENC, S.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
C/ de Elmodos 14. Getafe (Madrid)