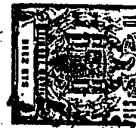


PATENTE DE INVENCION

SG 3970/4104/III.



406551

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

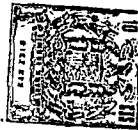
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE LA  
OXADIAZOLONA.

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

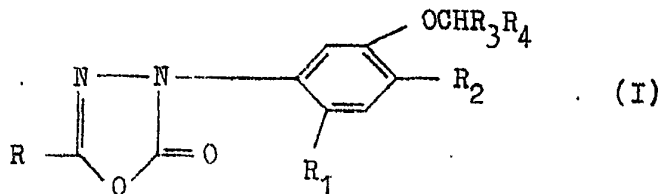
F.C. 28-4-75

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07D

- 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
5. a su empleo para la destrucción de plantas perjudiciales.



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,
- $R_1$  y  $R_2$ , idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o de halógeno o radicales alquilo que contienen
10. 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,
- $R_4$  representa el radical hidroximetilo.
15. Según la invención, los productos de fórmula general (I) pueden obtenerse por reducción de un producto de fórmula general (I) en la que  $R_4$  representa un radical alquilo oxycarbonilo, cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, según los métodos habituales que permiten reducir un éster en alcohol sin tocar el resto de la
20. molécula. Se puede utilizar por ejemplo el borohidruro de litio en tetrahidrofurano anhidro.
- Los nuevos productos según la invención presentan propiedades herbicidas notables. Pueden utilizarse en
25. 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 ac-



tivos a dosis comprendidas entre 0,25 y 5 kg/ha.

De un interés particular son los productos de fórmula general (I) en la que R representa un radical terciobutilo, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan cada uno un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro, y R<sub>3</sub> representa un radical alquilo.

5.

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 %.

10.

15.

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 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 con el fin de obtener un polvo.

20.

25.

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

30.



- emulsión o de una solución en un medio orgánico o hidro-  
orgánico. Las composiciones en forma de dispersiones, solu-  
ciones o emulsiones pueden contener agentes humectantes,  
dispersantes o emulsificantes del tipo iónico o no-iónico,  
5. 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 el oc-  
tilfenol, o ésteres de ácidos grasos de anhídrosorbitoles  
que se han solubilizado por eterificación de los radicales  
10. 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 auto-emulsionables que  
15. contienen la sustancia activa disuelta en el agente disper-  
sante o en un disolvente compatible con el citado agente,  
permitiendo una simple adición de agua obtener composicio-  
nes listas para su empleo.

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

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

- El ejemplo siguiente ilustra a título no li-  
30. mitativo los productos según la invención y su procedimiento



406551

de preparación.

EJEMPLO 1

5. A la solución de 19,5 g de  $\Delta$ dicloro-2,4 (metoxi-carbonil-1 etoxi)-5 fenil-3 terciobutil oxadiazol-1,3,4 ona-2 en 40 cm<sup>3</sup> de tetrahidrofurano anhidro mantenido a 20°C, se añade, en 30 minutos bajo nitrógeno, una solución de borohidruro de litio obtenido a partir de 1,5 g de hidro boruro potásico, de 1,3 g de cloruro de litio y de 60 cm<sup>3</sup> de tetrahidrofurano anhidro. Se agita aún durante 1 hora a
10. 20°C y a continuación se añade a la mezcla reaccional, refrigerando por un baño de agua helada, 50 cm<sup>3</sup> de agua. Se extrae el medio con 2 veces 50 cm<sup>3</sup> de éter anestésico y se lava la solución etérea por 3 veces 50 cm<sup>3</sup> de agua. Tras secado sobre sulfato sódico, se evapora el disolvente bajo
15. presión reducida (20 mm de mercurio) a 55°C. El aceite residual (18 g) se purifica por cromatografía sobre columna. Se obtienen de este modo 7 g de  $\Delta$ dicloro-2,4 (hidroximetil-1 etoxi)-5 fenil-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 que funde a 76-78°C tras cristalización en heptano.
20. La  $\Delta$ dicloro-2,4 (metoxicarbonil-1 etoxi)-5 fenil-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 de partida puede prepararse como sigue:
25. Una mezcla de 117 g de (dicloro-2,4 hidroxil-5 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2, 67,5 g de bromo-2 propionato de metilo, 2,9 g de yoduro sódico y 48,5 g de carbonato potásico en 585 cm<sup>3</sup> de acetonitrilo se calienta al reflujo bajo agitación durante 6 horas 45 minutos. Tras refrigeración, se separan las sales minerales por filtración y la solución orgánica se concentra a sequedad bajo
30. presión reducida (20 mm de mercurio) a 50°C. El residuo se



recoge por 300 cm<sup>3</sup> de cloruro de metileno y la solución clorometilénica se lava por 3 veces 200 cm<sup>3</sup> de agua y a continuación se seca sobre sulfato sódico. Se evapora el disolvente bajo presión reducida (20 mm de mercurio) a 50°C y a continuación se recristaliza el sólido residual en isopropanol. Se obtienen de este modo 136,5 g de [dicloro-2,4 (metoxicarbonil-1 etoxi)-5 fenil]-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 que funde a 110°C.

10. La (dicloro-2,4 hidroxil-5 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 (P.F. = 132°C) utilizada como producto de partida puede prepararse como sigue:

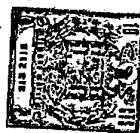
a) por ciclación con fosgeno de la trimetilacetil-1 (dicloro-2,4 hidroxil-5 fenil)-2 hidrazina (P.F. = 222°C) en una mezcla tolueno-dioxano al reflujo.

15. La trimetilacetil-1 (dicloro-2,4 hidroxil-5 fenil)-2 hidrazina puede obtenerse por acción del anhídrido trimetilacético sobre la dicloro-2,4 hidroxil-5 fenilhidrazina (P.F. = 215°C) en dimetilformamida en presencia de ácido trimetilacético y agua.

20. La dicloro-2,4 hidroxil-5 fenilhidrazina puede prepararse a partir de la dicloro-2,4 hidroxil-5 anilina (P.F. = 137°C) por diazotación y a continuación reducción de la sal de diazonio con cloruro estannoso,

25. b) por hidrólisis en medio ácido sulfúrico (d = 1,83) de la (dicloro-2,4 isopropiloxil-5 fenil)-3 terciobutil-5 oxadiazol-1,3,4 ona-2 (P.F. = 90°C) que se obtiene a su vez según el procedimiento que se describe en la patente belga 675.562.

30. El ejemplo siguiente ilustra composiciones según la invención:



406551

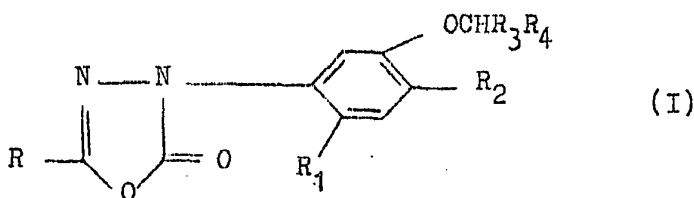
EJEMPLO A

- A 1000 g de dicloro-2,4 (hidroximetil-1 etoxi)-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 molécula de octilfenol. Esta mezcla se disuelve entonces en una mezcla a volúmenes iguales de acetofenona y de tolueno. El volúmen de la solución se completa a 2000 cm<sup>3</sup> por medio del mismo disolvente. Esta solución puede emplearse, tras dilución a 1000 litros con agua, para luchar, por ejemplo, contra el vulpino en el trigo. La solución diluida obtenida permite el tratamiento de una hectárea de cultivo.

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



- 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<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o de halógeno o radicales alquilos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o alquiloxilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R<sub>4</sub> representa el radical hidroximetilo, caracterizado porque se reduce un producto de fórmula general (I) en la que R<sub>4</sub> representa un radical alquiloxicarbonilo cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

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

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

24 NOV. 1972

Madrid,  
RHONE-POULENC, S.A.

**J. GOMEZ ACEBO Y MOUET**  
 S. R. Elmadari L. Gesta Forastades