

24



408974

Ac-28-7-75

Int. Cl.:

C07D//A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

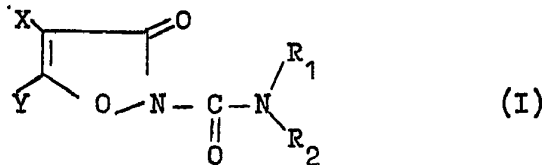
que se acompaña

a la solicitud de

registro de una PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España, a favor de SANKYO COMPANY LIMITED, de nacionalidad japonesa, domiciliada en 1-6, 3 chome, Nohonbashi Honcho, Chuo ku, TOKYO (Japón).

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA".



5. en la que X es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo bajo o un átomo halógeno; Y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo bajo o un grupo fenilo; y R₁ y R₂ pueden ser el mismo o distintos, y cada uno de ellos representa un grupo alquilo bajo, un grupo dialcoxialquilo, un grupo alcocarbonilalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo alcoxia bajo, un grupo fenilo que puede ser sustituido con 1 - 3 sustitutos, o un grupo aralquilo que puede ser sustituido con 1 - 3 sustitutos en la mitad arilo.

10. Esta invención se refiere también a un procedimiento para preparar el derivado de isoxazolona que tiene la fórmula (I) anterior.

15. Además, esta invención se refiere a una composición para la regulación del crecimiento de las plantas, que comprende como ingrediente activo una cantidad efectiva, usualmente la del 0.5 - 95% por peso, basada en la composición del derivado de isoxazolona que tiene la fórmula (I) arriba citada.

20. El término "regulador del crecimiento de las plantas", en la forma en que se usa en el presente, quiere decir que incluye tanto las actividades "herbicidas" como la de "retardado del crecimiento de las plantas".

25. En la fórmula arriba citada (I), el grupo alquilo bajo puede ser preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono y el ejemplo lo constituyen el metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, isopentilo o el grupo n-hexilo; el átomo de halógeno puede ser cloro, bromo, 30. fluorina o átomo de yodo; el grupo dialcoxialquilo puede ser pre-



- ferentemente de 1 - 3 átomos de carbono en cada mitad alcoxia y de 1 a 3 átomos de carbono en la mitad alquilo y el ejemplo lo constituyen el dimetoximetilo, dietoximetilo, 2,2-dimetoxietilo, 2,2-dietoxietilo, di(npropoxi)metilo o el grupo 3,3-dimetoxipropilo; el grupo alcocarbonilalquilo puede ser preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono en la mitad alcoxia y de 1 a 2 átomos de carbono en la mitad alquilo y el ejemplo lo constituyen el metoxycarbonilmetilo, el etoxycarbonilmetilo, el n-propoxycarbonilmetilo, el n-butoxycarbonilmetilo, 2-metoxycarbonyletilo, 2-etoxycarbonyletilo, 2-n-propoxycarbonyletilo, 2-isobutylcarbonyletilo, -(metoxycarbonyletilo, (etoxycarbonyl)etilo, (n-propoxycarbonyl)etilo) -(isopropoxycarbonyl)etilo ó -(n-butoxycarbonyl)etilo; el grupo cicloalquilo puede ser preferentemente de 5 a 7 átomos de carbono y el ejemplo lo constituyen el ciclopentilo, ciclohexilo o el grupo cicloheptilo; el grupo alqueno puede ser preferentemente de 3 a 5 átomos de carbono y el ejemplo lo constituyen el 2-propenilo, 1-metilo-2-propenilo, 2-metilo-2-propenilo, 2-butenilo, 1-metilo-2-butenilo, 2-metilo-3-butenilo; el grupo alquino puede ser preferentemente de 3 o 4 y el ejemplo lo constituyen el 2-propinilo, 1-metilo-2-propinilo, 2-butinilo o el grupo 3-butinilo; el grupo de alcoxia bajo puede ser preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y el ejemplo lo forman la metoxia, etoxia, n-propoxia, isopropoxia, n-butoxia, isobutoxia, sec.-butoxia o el grupo tert.-butoxia; el grupo fenil sustituido puede ser ilustrado por la fórmula $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)}^n\text{(R}_3\text{)}^n$ en la que R₃ es un grupo alquilo bajo, un átomo de halógeno, un grupo alcoxia bajo, o un grupo alcocarbonilo, grupo nitro o grupo trifluorometilo, n es un entero desde 0 hasta 3 inclusive y R's puede ser el mismo o distinto; el grupo alquilo sustituido

408974

-5-

24 NOV



puede ser ilustrado por la fórmula $-(CH_2)_m - \text{C}_6\text{H}_4(R_3)_n$ en la que n y R_3 son como se ha definido mas arriba, y m es 1 ó 2.

Se ha comprobado ahora que los derivados de isoxazolona de la fórmula (I) muestran una potente actividad reguladora del

5. crecimiento de las plantas, a saber, actividades herbicidas y de retardado del crecimiento de las plantas en los tratamientos de pre- y post-emergencia. Mas específicamente, son altamente efectivos contra una amplia variedad de hierbas pertenecientes a, por ejemplo, las familias de la Poaceae, Cyperaceae, Alismataceae,
10. Scrophulariaceae, Brassicaceae, Lythraceae, Carduaceae, Amaranthaceae, Portulacaceae, Chenopodiaceae, Commelinaceae, Lamiaceae, Alsinaceae, Oxalidaceae, Fabaceae, Euphorbiaceae y similares, especialmente las hierbas que pertenecen a la familia Poaceae, por ejemplo la hierba del maná, la hierba del níspero, y similares,
15. sin ninguna fitotoxicidad contra diversas plantas beneficiosas. Igualmente, se ha comprobado que tiene una buena actividad retardadora del crecimiento de las plantas en aquellas plantas cuyo crecimiento poco usual no sea deseado, y, en consecuencia, se utilizan con efectividad como retardadores del crecimiento, por ejemplo, para el cespèd de tipo doméstico, como por ejemplo el Zoysia japónica Stendel o Zoisia temifolia Willdenow y los céspedes Western, por ejemplo, las hierbas Bermuda, las hierbas curvadas, las hierbas azules, las cañuelas o el ballico. Además, son de alta efectividad contra diversas hierbas en cantidad extremadamente pequeña, que es inesperada para aquellos
20. que son expertos en el arte.
- 25.

En consecuencia, uno de los objetos de esta invención es proveer un nuevo grupo de los derivados de isoxazolona de la fórmula (I) arriba citada que tienen una alta actividad reguladora del crecimiento de las plantas.

30.



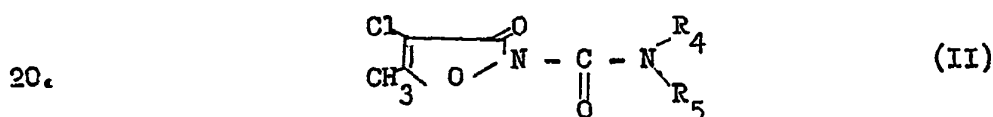
Otros de los objetos de esta invención es proveer un procedimiento para la preparación de nuevos y valiosos derivados de la isoxazolona. (I).

5. Todavía otro de los objetos de esta invención es proveer unas composiciones herbicidas y para retardar el crecimiento de plantas, que contienen como ingrediente activo una cantidad del 0.5-95% por peso, basado en la composición, del derivado de isoxazolona (I).

10. Estos, y otros objetos y ventajas de esta invención, resultarán evidentes a través de la descripción que sigue.

En un aspecto de esta invención, se ha provisto un grupo de los derivados de la isoxazolona de la fórmula (I) arriba citada, todos los cuales son sustancias nuevas no descritas en ningún arte previo:

15. En vista de la actividad herbicida, por ejemplo, contra la hierba del maná en un arrozal, es preferentemente el derivado de isoxazolona que tiene la fórmula



25. en la que R_4 es un grupo alquilo de 2 o 3 átomos de carbono, y R_5 es un grupo fenilo que está sustituido con uno o dos miembros seleccionados de un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo halógeno, un grupo alcoxia de 1 a 4 átomos de carbono, grupo nitro, un grupo alcoxicarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono en la mitad alcoxia y el grupo trifluorometilo.

30. De los derivados de isoxazolona a que se refiere la fórmula (I) arriba citada, son ejemplos representativos los que se relacionan a continuación, pero no se pretende que los mismos sean


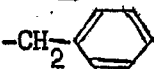

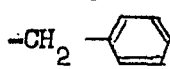

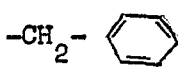
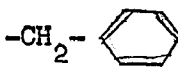
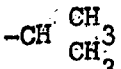
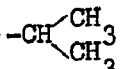
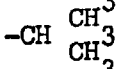
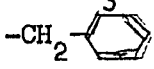
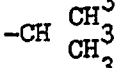

408974

-7-

24 NOV 1972



Limitadores del alcance de esta invención.

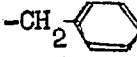

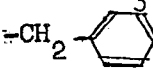
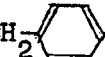
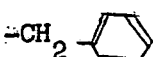
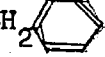

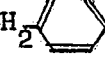
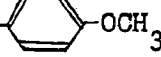
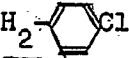
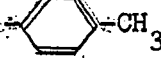


Compuesto nº	Sustituyente				Propiedad Física
	X	Y	R ₁	R ₂	
5.					
1	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	mp 133-134°C
2	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	mp 94-95°C
3	Cl	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²² 1.510
4	Cl	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n _D ²¹ 1.505
10.	5	Cl	CH ₃		mp 72.5-73.5°C
6	Cl	CH ₃	CH ₃		mp 92.5-93.5°C
7	Cl	CH ₃	CH ₃		mp 96-97°C
8	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	mp 88-90°C
9	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	mp 58-60°C
15.	10	Cl	CH ₃		n _D ²⁴ 1.5435
11	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 85-86.5°C
12	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n _D ²² 1.4936
13	H	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	mp 69°C.
14	Cl	CH ₃	n-C ₃ H ₇		mp 88.8-90.5°C
20.	15	H	CH ₃		mp 88.8-90.5
16	Cl	CH ₃			mp 56.5-57.5°C
17	Cl	CH ₃			mp 96.5-98.0°C
18	Cl	CH ₃			mp 145°C
24.	19	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n _D ²¹ 1.493

408974

-8-

24 NOV. 1972






















Compuesto nº	Sustituyente				Propiedad física	
	X	Y	R ₁	R ₂		
5.	20	H	H	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	mp 37-37.5°C
	21	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n _D ²⁴ 1.4845
	22	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ - 	mp 68-69°C
	23	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉		mp 85.5-87.5°C
	24	Cl	CH ₃	CH ₂ CH<CH ₃ CH ₃	CH ₂ CH<CH ₃ CH ₃	n _D ²⁴ 1.4889
10	25	Cl	CH ₃	CH ₂ CH<CH ₃ CH ₃	-CH ₂ - 	mp 113.6-115.0°C
	26	Cl	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	n _D ²⁴ 1.4894
	27	Cl	CH ₃	-CH ₂ - 	-CH ₂ - 	mp 110-111.5°C
	28	Cl	CH ₃	-CH ₂ - 		mp 118-119°C
	29	Cl	CH ₃	-CH ₂ - 		mp 119-121°C
15	30	Cl	CH ₃	-CH ₂ - 		mp 109-110°C
	31	Cl	CH ₃			mp 137-138.5°C
	32	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH<CH ₃ CH ₃	mp 78-80°C
	33	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH<CH ₃ CH ₃	n _D ²⁰ 1.5475
20	34	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH<CH ₃ CH ₃	mp 133-134°C
	35	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH<CH ₃ Cl	mp 96.5-97.5°C
	36	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH<CH ₃ Cl	mp 95.5-96°C
23	37	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH<CH ₃ Cl	mp 77-78°C

408974

-9-

24 NOV.



Compuesto nº	Sustituyente				Propiedad física	
	X	Y	R ₁	R ₂		
5.	38	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ -  -Cl	mp 61-62°C
	39	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ -  -NO ₂	mp 60-63°C
	40	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ -  -NO ₂	mp 111-112°C
	41	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ -  -Cl	mp 61.5-64°C
	42	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ -  -Cl	mp 79-80°C
10.	43	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ -  -Cl	mp 80.5-81.5°C
	44	H	CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ -  -Cl	
	45	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₂ -  -Cl	n _D ²¹ 1.5566
	46	Cl	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ -  -Cl	n _D ²¹ 1.5637
	47	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	-CH ₂ -  -Cl	n _D ²¹ 1.5460
15.	48	Cl	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ -  -Cl	mp 94-95°C
	49	Cl	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	-CH ₂ -  -Cl	mp 87-88°C
	50	Cl	CH ₃	CH ₃		mp 92.5-94.5°C
	51	Cl	CH ₃	CH ₃		mp 104.5-105.5°C
	52	Cl	CH ₃	CH ₃		mp 140-141.5°C
20.	53	Cl	CH ₃	CH ₃		mp 136-138°C
	54	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 70-72°C
	55	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 75-78°C
23.	56	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 76.5-78°C

408974

-10-

24 NOV 1972



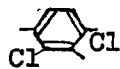
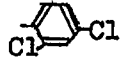
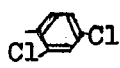
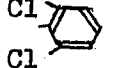
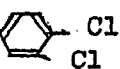
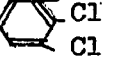
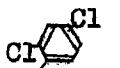
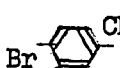
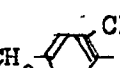
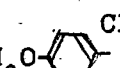



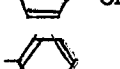

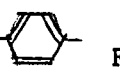
Compuesto nº	Sustituyente				Propiedad Física	
	X	Y	R ₁	R ₂		
5.						
57	H	H	C ₂ H ₅		mp 113-114°C	
58	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 82-83°C	
59	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 115.5-116.5°C	
60	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 101°C	
10.	61	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 111.5-112°C
62	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 113-115°C	
63	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 101-102°C	
64	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 97-99°C	
65	Br	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 111-112°C	
15.	66	H	H	C ₂ H ₅		mp 149°C
67	H	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 117-118°C	
68	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 90-91°C	
69	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		mp 90-92°C	
70	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 97.5-99°C	
20.	71	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 125-128°C
72	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		n _D ²⁰ 1.5518	
73	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		n _D ²⁰ 1.5529	
74	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 95-96°C	
75	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 102.5-103.5°C	
25.	76	H	H	C ₂ H ₅		mp 101-102°C
77	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 71-74.5°C	
78	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 96-99°C	
79	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 117.5-119.5°C	
80	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 94-95°C	
30.	81	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 105-106°C

408974

-11-

24 NOV



Compuesto nº	Sustituyente				Propiedad física
	X	Y	R ₁	R ₂	
5. 82	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 101-102°C
83	H	H	C ₂ H ₅		mp 145°C
84	Cl	CH ₃ (CH ₂) ₂	C ₂ H ₅		mp 102-102.5°C
85	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 139-142°C
10. 86	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 129.5-132.5°C
87	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 118-121°C
88	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 112.5-113.5°C
89	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 78.5-80°C
90	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 83.5-85.5°C
15. 91	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 128-129.5°C
92	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅		mp 77.5-78.5°C
93	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 67-68°C
94	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 75-76°C
95	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 113-113.5°C
20. 96	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 121°C
21. 97	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 80-80.5°C





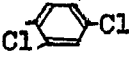

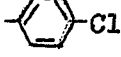

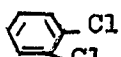
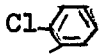



408974

Compuesto		Sustituyente				Propiedad física
nº		X	Y	R ₁	R ₂	
5.	98	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 100-102°C
	99	H	H	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 121.5-122°C
	100	H	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 73.8-74.4°C
	101	Cl	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 92-93°C
	102	Cl	CH ₃ (CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂ CH ₃		n _D ²⁶ 1.5402
10.	103	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 98-99°C
	104	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 101.2-102.1°C
	105	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 85.6-86.8°C
	106	Cl	CH ₃	CH(CH ₃) ₂		mp 114.5-115.5°C
	107	Cl	CH ₃	CH(CH ₃) ₂		mp 149-150°C
15.	108	Cl	CH ₃	CH(CH ₃) ₂		mp 119-120°C
	109	Cl	CH ₃	CH(CH ₃) ₂		mp 141.5°C
	110	Cl	CH ₃	CH(CH ₃) ₂		mp 136-137°C
	111	Cl	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂		mp 120-121°C
	112	Cl	CH ₃ (CH ₂) ₂	CH(CH ₃) ₂		mp 93-94°C
20.	113	Cl	CH ₃	CH(CH ₃) ₂		mp 185-187°C
	114	Cl	CH ₃	CH(CH ₃) ₂		mp 144-144.5°C
	115	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃		mp 57-58°C
	116	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃		mp 91-91.5°C
	117	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃		mp 69-71°C
25.	118	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃		mp 81.5-82.3°C
	119	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃		mp 120°C
27.	120	Cl	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃		mp 80-82°C



408974

Compuesto nº	Sustituyente				Propiedad física
	X	Y	R ₁	R ₂	
5. 121	Cl	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃		mp 117.5-118.5°C
122	Cl	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃		mp 99-99.5°C
123	Cl	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃		mp 133-134°C
124	Cl	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂		mp 143-145°C
125	Cl	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂		b pO.8 86-87°C
10. 126	Br	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃		mp 104-104.5°C
127	Br	CH ₃	CH(CH ₃) ₂		mp 163.5-164°C
128	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	-C ₂ H ₅	n _D ^{19.5} 1.4874
129	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	-(CH ₂) ₃ CH ₃	n _D ^{20.5} 1.4852
130	Cl	CH ₃	-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅		mp 96.5-97.5°C
15. 131	Cl	CH ₃	-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅		mp 110-113°C
132	Cl	CH ₃	-CH(CH ₃)CO ₂ C ₂ H ₅		mp 66-67°C
133	Cl	CH ₃	-OCH ₃	-CH ₃	n _D ²⁰ 1.5014
134	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	n _D ²² 1.5166
135	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-(CH ₂) ₂ CH ₃	n _D ²⁰ 1.5102
20. 136	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-OH(OH ₃) ₂	n _D ²⁰ 1.5118
137	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-(CH ₂) ₃ CH ₃	n _D ²⁰ 1.5019
138	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	n _D ¹⁹ 1.5061
139	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	n _D ²⁰ 1.5103
24. 140	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ - 	n _D ²¹ 1.5520

408974

-14-

24 NOV 1972





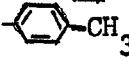
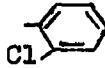
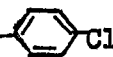

Compuesto nº	Sustituyente				Propiedad física
	X	Y	R ₁	R ₂	
5. 141	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ -	mp 49.5-50°C
142	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ -	n _D ²² 1.4936
143	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH(CH ₃)CO ₂ C ₂ H ₅	n _D ²¹ 1.4975
144	Cl	CH ₃	-CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	-(CH ₂) ₃ CH ₃	n _D ²¹ 1.5019
145	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		n _D ²⁵ 1.5212
10. 146	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 74.5-75.5°C
147	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 75-76.5°C
148	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 71.5-72.5°C
149	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 101-102°C
150	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 91.5-93°C
15. 151	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 81.5-82°C
152	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 102.5-103.5°C
153	H	H	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 76-77°C
154	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 84-85°C
155	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 110°C
20. 156	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 65-66°C
157	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 65-66°C
158	Cl	CH ₃	-CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂		mp 78-79°C
159	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 1.25-127°C
24. 160	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		mp 90.5-92°C

408974

-15-

24 NOV 1954



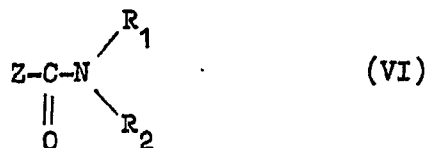
Compuesto nº	Sustituyente				Propiedad física
	X	Y	R ₁	R ₂	
5. 161	Cl	CH ₃	-CH ₂ C=CH	-CH ₃	mp 86-88°C
162	Cl	CH ₃	-CH ₂ C=CH	-(CH ₂) ₂ CH ₃	n _D ²⁰ 1.5151
163	Cl	CH ₃	-CH ₂ C=CH	-(CH ₂) ₃ CH ₃	n _D ²⁰ 1.5118
164	Cl	CH ₃	-CH ₂ C=CH	-CH ₂ - 	mp 93-94.5°C
165	Cl	CH ₃	-CH ₂ C=CH		mp 106-107°C
10. 166	Cl	CH ₃	-CH ₂ C=CH		mp 79-80.5°C
167	Cl	CH ₃	-CH ₂ C=CH		mp 127.5°C
168	Cl	CH ₃	-CH ₂ C=CH		mp 82-82.5°C
169	Cl	CH ₃	-CH ₂ C=CCH ₃		mp 109-111°C
170	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	n _D ²⁸ 1.5175
15. 171	Br	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	n _D ²⁵ 1.5312
172	Cl	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	n _D ²⁶ 1.5136
173	H	H	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	n _D ^{21.5} 1.5140
174	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	n _D ^{22.5} 1.5070
175	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	n _D ²⁰ 1.5184
20. 176	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CHCH ₃	n _D ²¹ 1.5217
177	Cl	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ C=CH	n _D ²¹ 1.5279

El grupo mas preferible de los derivados de isoxazolona de la fórmula (I) arriba citada puede incluir los siguientes compuestos:

25. 2-(N-isopropilo-N-(4-clorofenilo) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-



de carbamilo que tiene la fórmula:



5. en la que R_1 , R_2 y Z son como se han definido mas arriba.
- Mas específicamente, en una realización A, el material inicial, es decir, el derivado de isoxazolona (III) está formado haciendo reaccionar el derivado de hidroxisoxazola (V) con un haluro de carbonilo, por ejemplo, el fosgeno, la dibrimida de carbonilo y similares, en un disolvente orgánico inerte, como por ejemplo los hidrocarburos, por ejemplo, el benceno o el tolueno, los hidrocarburos halogenados, por ejemplo el cloruro de metileno o el cloroformo o los éteres, por ejemplo el éter de dietilo o el tetrahidrofuran. Entonces, el derivado de isoxazolona (III) así
10. formado se pone en íntimo contacto con la amina (IV) en presencia, o en ausencia, de un disolvente, preferentemente en presencia del mismo.
- El disolvente que puede ser empleado en esta reacción puede ser cualquiera de los disolventes que no puedan ser afectados adversamente por esta reacción. Ejemplos de dichos disolventes incluyen los hidrocarburos, tales como el benceno, el tolueno o el xileno; los hidrocarburos halogenados, como por ejemplo el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono o el clorobenceno; los éteres, como por ejemplo el éter de dietilo, el tetrahidrofuran o la dioxana; el bisulfuro de carbono y similares.
20. Como resulta evidente para los expertos en el arte, la reacción de esta realización está basada en la deshidrohalogenación y, en consecuencia, la reacción puede ser realizada preferentemente en presencia de un agente aglutinante ácido.
25. El agente aglutinante ácido que puede ser empleado en la
- 30.

408974



- reacción puede ser cualquiera entre los agentes que ordinariamente se utilizan en el arte para la deshidrohalogenación y, a título de ejemplo, puede incluir bases inorgánicas tales como los compuestos de metal álcali básico y las bases orgánicas, como por ejemplo las aminas terciarias. Alternativamente, la amina (IV) -
5. puede ser utilizada en cantidad apropiada mayor que la requerida para que sea un reactivo, ya que puede actuar tanto como reactivo como en calidad de agente aglutinante ácido.
- Con el fin de hacer que el sistema de reacción sea mas homogéneo, la reacción mas suave y el tratamiento después de la reacción mas facil, es preferible emplear como agente aglutinante ácido una amina terciaria, como por ejemplo las aminas directas, las cíclicas saturadas y las cíclicas no saturadas, como por ejemplo, la trietilamina, la tributilamina, la trioctilamina, la
10. dimetilnilina, la N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-metilpiperidina, N-metilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, trietilen
15. diamina, piridina, quinolina y similares. Es usual, y mas preferible, utilizar trietilamina por su facilidad de disposición. La cantidad del agente aglutinante ácido que hay que utilizar es ven
20. tajosamente equimolar o excede ligeramente de la del material inicial. La temperatura de reacción no es crítica, pero la reacción puede realizarse por lo general suavemente a la temperatura ambiente para arrojar el producto deseado en buena producción, pero una temperatura ligeramente mas baja o mas alta puede ser aplicada favorablemente a esta reacción. El período de reacción no es
25. crítico, pero la reacción se completa, por lo general dentro de varias horas. El reactivo, es decir, la amina (IV) puede ser utilizada en la reacción en forma tanto de una base libre o una sal de adición ácida de la misma.
30. En el caso de la sal de adición ácido de la amina (IV) es

408974

24 NOV



usual, y preferible, utilizar una cantidad suficiente del agente aglutinante, no solo para neutralizar el ácido liberado de la sal de adición ácida arriba citada, sino también para realizar una acción como agente aglutinante ácido.

- 5: Después de haber terminado la reacción, el producto deseado (I) puede ser recuperado de la mezcla de reacción por medio de un método convencional. Por ejemplo, cuando el disolvente es inmiscible en el agua, los insolubles se filtran para extraerlos de la mezcla de reacción, el filtrado se lava con un ácido apropiado, con una base o un agua apropiados, y a continuación se destila el disolvente para obtener el producto deseado. Si es necesario, el producto deseado recuperado de esta forma puede ser purificado además por los medios convencionales, como por ejemplo la recristalización, la cromatografía y similares.
- 10.
15. En la otra realización B, la reacción se puede efectuar mediante la puesta en contacto íntimo del material inicial (V) con el haluro de carbamoilo (VI) en presencia, o en ausencia, de un disolvente orgánico inerte, preferentemente en presencia del mismo. La reacción de esta realización se clasifica en la
20. reacción de deshidrohalogenación.
- Sin embargo, no es preferible acelerar la reacción mediante el uso de un agente aglutinante ácido, sino realizar ventajosamente la reacción de forma mas suave mediante calentamiento, toda vez que la presencia del agente aglutinante ácido tiende a dar como resultado la formación de un isomero no deseable en el
25. producto final, es decir, el derivado de isoxazola que tiene el grupo carbamoiloxia en la posición 3.
- El disolvente que puede ser utilizado en esta reacción puede ser cualquiera de aquellos disolventes que no puedan afectar
30. adversamente a la reacción, como por ejemplo los hidrocarburos,

408974



- los hidrocarburos halogenados, los nitrohidrocarburos, los éteres y similares. Como se ha mostrado mas arriba, la reacción puede ser acelerada mediante el calentamiento, y así, es preferible en esta realización utilizar un disolvente de hervor relativamente alto en forma ventajosa, como por ejemplo los disolventes que hierven a aproximadamente 80° C o mas altos, como el benceno, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, el nitrobencono, el o,o-diclorobenceno, el tricloroetano, el nitrometano, el ligroin, el dioxano, el dietoxietano y similares. Son particularmente preferibles los disolventes de hidrocarburo en los que el haluro de hidrógeno formado in situ durante la reacción es menos soluble, y el tolueno, el xileno y similares son los que se utilizan por lo general, Para una mejor obtención en el rendimiento del producto deseado y la aceleración del procedimiento de reacción, se prefiere también eliminar del sistema de reacción el haluro de hidrógeno formado durante la reacción, mediante la introducción de un gas inerte, por ejemplo, el nitrógeno gaseoso, el argon o el helio al mismo.
- 5.
- 10.
- 15.

La temperatura de reacción no es crítica, pero se prefiere una gama de temperaturas de aproximadamente 80 - 150° C, y mas preferida aún es la temperatura de aproximadamente 100-120°C.

20.

El período de reacción no es crítico, y es variable los que depende de la temperatura de reacción y de otros factores, pero la reacción se completa por lo general dentro de las 2 - 20 horas.

- 25.
- 30.
- Después de haber terminado la reacción, el producto deseado puede ser recuperado de la mezcla de reacción mediante un método convencional. Por ejemplo, el disolvente se destila de la mezcla de reacción para dar el producto deseado. Si es necesario, el producto final así recobrado puede ser purificado todavía mas por los medios convencionales, por ejemplo, la recristalización,

408974

-21-

24 NOV



la cromatografía y similares.

Todavía en otro aspecto de esta invención se ha provisto una composición para regular el crecimiento de las plantas, que comprende como ingrediente activo una cantidad suficiente como para realizar dicho efecto, uno de los derivados de la isoxazolona de la fórmula (I) que se ha citado mas arriba.

5.

Mas particularmente, se ha provisto la composición herbicida, o retardadora del crecimiento de las plantas que comprende como ingrediente activo una cantidad de aproximadamente 0.5 al 95% por peso, basada en la composición, del derivado de isoxazolona de la fórmula (I) arriba citada, y un portador aceptable desde el punto de vista agrícola, si es necesario, junto con una ayuda apropiada.

10.

Las composiciones de esta invención pueden ser formuladas facilmente en diversas formas de preparación que generalmente se emplean en el arte, por ejemplo, incluyendo los sólidos particulados finamente divididos, o polvos, gránulos, perlas, soluciones, dispersiones, emulsiones, polvos humedecibles, concentrados emulsionables y similares, de acuerdo con las técnicas convencionales.

15.

Los portadores sólidos típicos que se pueden utilizar incluyen, por ejemplo, los materiales inorgánicos, tales como los talcos, las arcillas naturales y sintéticas (caolinitas, montmorilonitas, attapulgitas), pómez, pirofilita, vermiculita, carbonato de calcio, mica, yeso en polvo, dolomita, tierra de diatomeas, ceolita, sílice, calcio sintético y silicatos de magnesio, apatita, tiza, carbón; materiales vegetativos como por ejemplo la harina de soja, el polvo de tabaco, la harina de nuez, la harina de trigo, la madera en polvo, el corcho en polvo, el almidón, la celulosa cristalina; los materiales poliméricos na-

25.

30.

408974

-22-

24



5. naturales y sintéticos, tales como la resina de cumarina, la resina de petróleo, la resina de alquida, el cloruro de polivinilo, el glicol de polialquileo, la resina de acetona, la goma éster, la goma copal, la goma dámara; las ceras, como por ejemplo la cera carnauba, la cera de abejas; y la urea.

Los portadores líquidos típicos que pueden ser empleados incluyen, por ejemplo, los hidrocarburos parafínicos o nafténicos, tales como el keroseno, los aceites minerales, el aceite de ejes, el aceite blanco; los hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo el benceno, el tolueno, el xileno, el etil-benceno, el cumeno, el metilnaftaleno; los hidrocarburos clorados, tales como el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el tricloroetileno, el monoclorobenceno, el o-clorotolueno; los éteres, como por ejemplo el dioxan el tetrahidrofuran; las acetonas, tales como la acetona, la cetona etilo metilo, la cetona diisobutilo, la ciclohexanona, la acetofenona, la isoforona; los ésteres, como por ejemplo, el acetato de etilo, el acetato de amilo, el acetato de etilenglicol, el acetato de dietilenglicol, el maleato de dibutilo, el succinato de dietilo; los alcoholes, como por ejemplo el metanol, el n-hexanol, el glicol de etileno, el glicol de dietileno, el ciclohexanol, el alcohol de bencilo; los alcoholes de éter, como por ejemplo, el éter etilo glicol etileno, el éter fenilo glicol etileno, el éter etilo glicol dietileno, el éter butilo glicol dietileno; las dialquilformamidas, tales como la dimetilformamida; los fulfoxidos dialquilo, como por ejemplo, el sulfoxido de dimetilo; el agua; y las mezclas de las mismas.

30. A efecto de emulsificar, dispersar, humedecer, extender, aglutinar, desintegrar, controlar, estabilizar, mejorar la fluidez, inhibir la corrosión y otros, se pueden utilizar agen

24 NOV 1972



408974

- tes activos de superficie en las composiciones de esta invención. Los Agentes activos de superficie que pueden ser utilizados, pueden ser cualquier agente activo de superficie no-iónico, aniónico, catiónico y atmosférico de los que comunmente se utilizan en este
5. arte, generalmente los agentes activos de superficie no-iónicos y/o aniónicos. Los agentes activos de superficie no-iónicos mas apropiados incluyen, por ejemplo, los derivados del polioxietileno de los alcoholes altos, tales como el lauril, el estearil o el oleil; los derivados de polioxietileno de los alquifenoles, como
 10. por ejemplo, el issocetilfenol o el nonilfenol; los derivados de polioxietileno de los alquilnaftoles, como por ejemplo, el butilnaftol o el octilnaftol; los derivados del polioxietileno de los ácidos grasos altos, como por ejemplo el ácido palmítico, el ácido esteárico o el ácido oléico; los derivados del polioxietileno
 15. de los ácidos fosfóricos dialquilos, tales como el ácido estearil fosfórico o el ácido dilauril fosfórico; los derivados polioxetileno de las aminas, como por ejemplo, la dodecilamina o la amina estearil; los ésteres de ácidos grasos altos de alcoholes polihídricos, como por ejemplo el sorbitán y los derivados de polioxietileno del mismo; los pplimeros de adición del óxido de etileno
 20. no y el óxido de propileno, y similares. Los agentes activos de superficie aniónicos incluyen, por ejemplo, las sales de sulfato de alquilo, como, por ejemplo, el sulfato de lauril sodio, la sal de amina de sulfato oleil; las sales de sulfonato de alquilo, como por ejemplo el sulfocinato dioctil de sodio, el ehensulfonato de sodio 2-etilo; las sales de sulfonato de arilo, como por
 25. ejemplo, el sulfonato isopropilnaftalene de sodio, el sulfonato metileno-bis-naftaleno de sodio, el sulfonato lignin de sodio, el sulfonato dodecilbenceno de sodio, y similares.
 30. Las composiciones reguladoras del crecimiento de las plantas



408974

de esta invención pueden incluir también otros ayudantes tales como los materiales poliméricos, como por ejemplo, la caseína, la gelatina, la albúmina, la goma, el alginato de sodio, la celulosa de carboximetilo, la celulosa de metilo, la celulosa de hidroxietilo, el alcohol de polivinilo y similares.

5.

Los portadores y ayudantes arriba citados pueden ser utilizados opcionalmente en combinación entre sí, dependiendo de las formas de preparación, de los lugares en que hayan de aplicarse, de los propósitos para los que van a utilizarse y otros factores.

10.

Cuando la composición para regular el crecimiento de las plantas a que se refiere esta invención ha de utilizarse como herbicida, la presente composición puede incluir preferentemente otros materiales herbicidas conocidos, con el fin de ampliar su espectro herbicida, y, a veces, conseguir un efecto sinérgico.

15.

Los ejemplos apropiados de dichas sustancias herbicidas incluyen, por ejemplo, los derivados de triazina, como por ejemplo, 2-metiltio-4,6-bisetilamino-1,3,5-triacina-2-cloro-4,6-bisetilamino-1,3,5 triacina, 2-metoxia-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triacina; los derivados de ácido fenoxiacético, como por ejemplo, 2,4-diclorofenoxiacético, 2-cloro-4-metilfenoxiacético; los derivados del éter difenil, como por ejemplo, el 2,4,6-triclorofenil-4'-nitrofenil, el éter 2,4-diclorofenil-4'-nitrofenil, el éter 3,5-dimetilfenil-4'-nitrofenil; los derivados de la urea, como por ejemplo, el 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxia-1-metilurea, el 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea; los derivados de carbamato, como por ejemplo, el 3-metoxicarbonilaminofenil N-(3-metilfenil)-carbamato, isopropilo N-(3-clorofenil) carbamato; los derivados del uracil, como por ejemplo, el 5-bromo-3-sec.butil-6-metiluracil, 1-ciclo

20.

25.

30.



408974

hexil-3,5-propileneuracil, y similares.

5. Debe entenderse que la composición para regular el crecimiento de las plantas a que se refiere la presente invención, puede incluir además, otros productos químicos agrícolas ya conocidos, tales como los reguladores del crecimiento de las plantas, los fungicidas, los insecticidas, los acaricidas, los nematocidas así como los abonos y similares.

10. Los polvos contienen generalmente desde aproximadamente 2 a 10 partes del ingrediente activo, y el resto es un portador sólido, siendo todas las partes que se utilizan en el presente por peso, a menos que se indique lo contrario.

15. Los polvos humedecibles contienen por lo general aproximadamente de 10 a 80 partes del ingrediente activo, siendo el resto un portador sólido, un agente humedecedor y dispersante, si es necesario, junto con un coloide protector, un agente tixotrópico, un agente antiespumante y similares.

20. Los gránulos contienen, por lo general, aproximadamente de 2 a 10 partes de ingrediente activo que se adhiere a un portador sólido o que es distribuido a través de éste, y una porción mayor del resto es un portador sólido. El tamaño medio de la partícula de los granos es, por lo general, de aproximadamente 0.2 a 1.5 mm.

25. Los concentrados emulsionables contienen, por lo general, aproximadamente 10 a 50 partes del ingrediente activo, junto con aproximadamente 5 a 20 partes de un agente activo de superficie, siendo el resto un portador líquido. De ser necesario, se puede incorporar al concentrado un inhibidor de la corrosión.

30. En la aplicación de las presentes composiciones para regular el crecimiento de las plantas en diversas formas de preparación, como se ha explicado mas arriba, una cantidad efectiva



- del ingrediente activo puede ser, por lo general, de aproximadamente 30 a 200 g. de 10 a. para el tratamiento de pre-emergencia del suelo, para las hierbas de un campo de arroz lleno de agua, de aproximadamente 50 a 400 g. por 10 a. para el tratamiento de pre-emergencia de las hierbas en un campo y menos para el tratamiento del suelo por mezclado con la tierra. Asimismo, para el tratamiento de los céspedes para retardar su crecimiento indeseable, una cantidad efectiva del ingrediente activo puede ser generalmente desde aproximadamente 30 a 300 g. por 10 a., sin ningún daño al césped ni sin que éste se amarillee.

10. Con el fin de describir la presente invención en mayor detalle, los ejemplos de la preparación de los derivados de isoxazolona (I) y de las formulaciones que las contienen, que se dan a continuación, no se entiende que limiten el alcance de esta invención.

15. Con el fin de ilustrar las actividades herbicidas y de retardo en el crecimiento de las plantas de los derivados de la isoxazolona (I) de esta invención, también se muestran a continuación algunos experimentos biológicos. Todas las partes que se utilizan en los mismos son por peso, a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1.- 2-(N-etilo-N-(2,4-diclorofenil) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno.

20. A una solución de 1.35 g. (0.01 mols) de 4-cloro-5-metil-3-hidroxisoxazola en 20 ml. de benceno seco se añadió 1 ml. de fosgeno líquido, y la mezcla resultante se calentó bajo reflujo durante dos horas.

25. Después de haber completado la reacción, se dejó que la mezcla de la reacción se enfriara, y el fosgeno excedente y el benceno de destilaron bajo presión reducida. El residuo fué disuelto
- 30.



408974

en 30 ml. de benceno y a la solución resultante se le añadieron, a gotas, 20 ml. de solución de benceno de 1.7 g (0.009 mols) de N-etilo-2,4-dicloroanilina y 1.0 g. de trietilamina bajo enfriamiento por hielo y agitación. La mezcla resultante fué agitada a temperatura ambiente durante 4 horas. La masa cristalina separada in situ fué filtrada y lavada a fondo con etileter. El filtrado combinado con los lavados fué lavado sucesivamente con agua, con bicarbonato de sodio acuoso al 5%, agua y a continuación con cloruro de sodio acuoso saturado. La capa de éter fué separada, secada sobre sulfato de sodio anhidro y se destiló el éter. El residuo fue recristalizado del éter de isopropilo para dar 3.05 g. del producto deseado, en forma de prismas incoloros, que fundían a 101-102° C. El rendimiento fué del 89.7%

15. Análisis para $C_{13}H_{11}Cl_3N_2O_3$:
 Calculado: C : 44.66 H: 3.17 N: 8.01
 Cl: 30.42

Encontrado: C: 44.47 H: 3.19 N: 8.05 Cl: 30.48

20. Siguiendo prácticamente el mismo procedimiento que se ha descrito mas arriba, se prepararon los compuestos de isoxazoleno que se describen mas abajo:

2-(N-etilo-N-(4-clorofenil) carbamoilo)-4-isoxazolin-3-uno, m.p. 149° C - Rendimiento 51.4%

25. Análisis para $C_{12}H_{11}O_3N_2Cl$:
 Calculado: C: 54.05 H: 4.16 N: 10.50 Cl: 13.29
 Encontrado: C: 53.85 H: 4.00 N: 10.36 Cl: 13.34

2-(N-isopropilo-N-(2-clorofenil)-carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno, m.p. 136-137° C. Rendimiento 74.3%

30. Análisis para $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_3$:
 Calculado: C: 51.08 H: 4.28 N: 8.51 Cl: 21.53
 Encontrado: C: 51.28 H: 4.29 N: 8.61 Cl: 21.73



408974

y

2-(N-n-propilo-N-(2-clorofenil) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno, m.p. 100-102° C. Rendimiento 70.9%

Análisis para $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_3$

5. Calculado: C: 51.08 H: 4.28 N: 8.51 Cl: 21.53

Encontrado: C: 51.04 H: 4.30 N: 8.58 Cl: 21.63

Ejemplo 2.- 2-(N-(2-propinilo)-N-(4-metilfenil) Carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno.

10. A una solución de 1.35 g. (0.01 mols) de 4-cloro-5-metil-3-hidroxiisoxazola en 20 ml. de benceno se le añadió 1 ml. de fosgeno líquido, y la mezcla resultante fué calentada bajo reflujo durante 2 horas.

15. Después de terminada la reacción, se dejó que la mezcla de la reacción se enfriara, y el fosgeno excedente y el benceno se destilaron bajo presión reducida. El residuo se disolvió en 30 ml. de benceno y a la mezcla resultante se añadió, en forma de gotas 20 ml. de una solución de benceno de 1.3 g (0.009 mols) de N-(2-propinilo)-p-toluidino y 1.0 g. de trietilamina. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente
20. durante 4 horas. La masa cristalina separada in situ se filtró y se lavó a fondo con eter etílico. El filtrado combinado y los lavados se lavaron sucesivamente con agua, con bicarbonato de sodio acuoso al 5%, agua y cloruro de sodio acuoso saturado.
25. La capa de eter fué separada, se secó en sulfato de sodio anhidro y el disolvente fué destilado a presión reducida. El residuo fué recristalizado con éter de isopropilo para dar
30. 2.50 g. del producto deseado que se fundía a 79-80.5° C. Rendimiento 83.1%.

Análisis para $C_{15}H_{13}ClN_2O_3$

30. Calculado: C: 59.12% H: 4.30 N: 9.19 Cl: 11.63



Encontrado: C: 59.03 H: 4.27 N: 9.21 Cl: 11.68

Siguiendo prácticamente el mismo procedimiento que se ha descrito mas arriba, los compuestos de isoxazolona que se describen fueron preparados:

5. 2-(N-(2-propinilo)-N-n-butylcarbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno, n_D^{20} 1.5119, rendimiento 66.6%
- Análisis para $C_{12}H_{15}ClN_2O_3$:
- Calculado: C: 53.24 H: 5.59 N: 10.35 Cl: 13.09
- Encontrado: C: 53.25 H: 5.75 N: 10.17 Cl: 12.90
10. 2-(N-alilo-N-(2,4-diclorofenil) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno, mp.p.90.5-92°C., rendimiento 55.4%
- Análisis para $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O_3$:
- Calculado: C: 46.50 H: 3.07 N: 7.75 Cl: 29.41
- Encontrado: C: 46.89 H: 3.16 N: 7.91 Cl: 29.61

15. y

2-(N,N-dialilcarbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno, n_D^{28} 1.5175, rendimiento 72.5%

Análisis para $C_{11}H_{11}ClN_2O_3$:

Calculado: C: 51.47 H: 5.11 N: 10.91 Cl: 13.81

20. Encontrado: C: 51.30 H: 5.19 N: 10.88 Cl: 13.79

Ejemplo 3.- 2-(N,N-Di-n-propilcarbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno.

A una solución de 1.35 g. (0.01 mols) de 4-cloro-5-metil-3-hidroxiisoxazole, en 20 ml. de benceno seco, se añadió 1 ml.

25. de fosgeno líquido y la mezcla resultante se calentó bajo reflujo durante dos horas.

Una vez completada la reacción, se dejó que la mezcla de la reacción se enfriara y el fosgeno excedente y el benceno se destilaron bajo presión reducida. El residuo fue disuelto de nuevo

30. en 20 ml. de benceno seco, y a la solución resultante se le

408974

-30-



añadieron, a gotas, 30 ml. de una solución de benceno de 1.0 g (0.01 mols) de di-n-propilamina y 1.0 g. de trietilamina bajo enfriamiento por hielo y agitación.

- La mezcla resultante fué agitada a temperatura ambiente durante dos horas. La masa cristalina separada in situ fué filtrada y lavada a fondo con éter. El filtrado combinado y el lavado fueron lavados sucesivamente con agua, bicarbonato de sodio acuoso al 5%, agua y cloruro de sodio acuoso saturado. La capa de éter fué separada y secada en sulfato de sodio anhidro. El disolvente fué destilado a presión reducida y el residuo se sometió a cromatografía de columna sobre gel de sílice (eluente, una mezcla 5:1 de cloroformo y acetato de etilo) para dar 1.6 g. del producto deseado que tenía un n_D^{22} de 1.4936, rendimiento 69.2%
15. Análisis para $C_{11}H_{17}ClN_2O_3$:
Calculado C: 50.68 H: 6.57 N: 10.74 Cl: 13.60
Encontrado C: 51.06 H: 6.65 N: 10.57 Cl: 13.72
- Ejemplo 4.- 2-(N-fenil-N-benzilcarbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno.
20. A una solución de 1.35 g. (0.01 mols) de 4-cloro-5-metilo-3-hidroxiisoxazole en 30 ml. de diclohexano se le añadió 1 ml. de fosgeno líquido y la mezcla resultante fué calentada bajo reflujo durante dos horas.
- Una vez que se hubo concluído la reacción, la mezcla de la reacción se dejó enfriar y el fosgeno excedente y el ciclohexano se destilaron. El residuo fué disuelto en 30 ml. de diclohexano y a la solución resultante se le añadieron, a gotas, 30 ml. de una solución de ciclohexano de 1.83 g (0.01 mols) de bencilanilina y 1 g. de piridina bajo enfriamiento por hielo y agitación. A continuación, la mezcla resultante fué agitada a tempera
- 25.
- 30.

408974



tura ambiente durante 2 horas. La masa cristalina separada in situ fué separada y mezclada a fondo para lavarla con éter. El filtrado combinado y los lavados se sometieron a destilación bajo presión reducida para retirar el disolvente. El residuo fué recristalizado con cloroformo para dar 2.2 g. del producto deseado que fundía a 118-119° C. Rendimiento 72.3%

5.

Análisis para $C_{15}H_{15}ClN_2O_3$:

Calculado: C: 63.07 H: 4.41 N: 8.17 Cl: 10.34

Encontrado: C: 63.14 H: 4.45 N: 8.32 Cl: 10.51

10. Ejemplo 5.- 2-(N-etilo-N-(4-clorofenil) carbamoilo)-4-isoxazolin-3-uno.

Una solución de 2.6 g. (0.012 mols) de N-etilo-N-p-clorofenil-carbamoilo cloruro y 0.85 g. (0.01 mols) de 3-hidroxiisoxazol en 50 ml. de tolueno, fué calentada bajo reflujo durante 7 horas.

15.

A continuación, se dejó que la mezcla de la reacción se enfriara y se destiló el disolvente. El residuo fué recristalizado con éter de isopropilo para dar 2.0 g. del producto deseado que fundía a 149° C. Rendimiento 75.1%

Análisis para $C_{12}H_{11}ClN_2O_3$:

20. Calculado: C: 54.05 H: 4.16 N: 10.50 Cl: 13.29

Encontrado: C: 53.85 H: 4.00 N: 10.36 Cl: 13.34

Siguiendo prácticamente el mismo procedimiento que se describe mas arriba, los compuestos de isoxazolona se prepararon: 2-(N-etilo-N-(2,4-diclorofenil) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno, m.p. 101-102° C, Rendimiento 56.5%.

25.

Análisis para $C_{13}H_{11}Cl_3N_2O_3$:

Calculado: C: 44.66 H: 3.17 N: 8.01 Cl: 30.42

Encontrado: C: 44.47 H : 3.19 N: 8.05 Cl: 30.48

30.

2-(N-n-propilo-N-(2-clorofenil) carbamoilo) 4-cloro-5-metilo-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno, mp.p. 100-102° C. Rendimiento

408974

-32-

24



60.7%

Análisis para $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_3$:

Calculado: C: 51.08 H: 4.28 N: 8.51 Cl: 21.53

Encontrado: C: 51.04 H: 4.30 N: 8.58 Cl: 21.63

5. 2-(N-isopropilo-N-(4-clorofenil) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno, mp. 136-137° C Rendimiento 75.0%

Análisis para $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_3$:

Calculado: C: 51.08 H: 4.28 N: 8.51 Cl: 21.53

Encontrado: C: 51.28 H: 4.29 N: 8.61 Cl: 21.73

10. 2-(N-alilo-N-(2,4-diclorofenil) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno, mp. 90.5 - 92° C. Rendimiento 52.5%

Análisis para $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O_3$:

Calculado: C: 46.50 H: 3.07 N: 7.75 Cl: 29.41

Encontrado: C: 46.89 H: 3.16 N: 7.91 Cl: 29.61

15. 2-(N-etilo-N-(2,4-diclorobencil) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolin-3-uno, m.p. 80.5 - 81.5°: Rendimiento 57.8%

Análisis para $C_{14}H_{13}Cl_3N_2O_3$:

Calculado: C: 46.24 H: 3.60 N: 7.70 Cl: 29.24

Encontrado: C: 46.41 H: 3.71 N: 7.66 Cl: 29.00

20. Ejemplo 6.- Gránulos.- Cinco partes del derivado de isoxazolona del compuesto arriba citado nº 82 fueron finamente divididas y -2.5 partes de sílice en polvo con un tamaño de partícula de 0.3-0.8 mm. se añadieron al mismo. A la mezcla resultante se le pulverizó una solución de acetona de 2 partes de glicol de polietileno mientras que se agitaba continuamente en un mezclador.
- 25.

A continuación se añadieron 0.5 partes de carbón blanco, en porciones, a la mezcla para hacer los gránulos.

Ejemplo 7.- Gránulos.- Tres partes del derivado de isoxazolona del compuesto nº 98 arriba citado fueron divididas finamente y

30. 15 partes de bentonita, 81.5 partes de talco y 0.5 partes de sul-



- fonato de lignino de sodio se mezclaron a la misma. La mezcla resultante se mezcló de modo uniforme en una mezcladora. A continuación se le añadió cierta cantidad de agua, y la mezcla fué batida con un rodillo, extruida a través de un tamiz cada uno de los cuales tenía un diámetro de 0.8 mm y secada en un seça
5. dor de caudal pasante. El material secado se convirtió en gránulos mediante granulación y preparación del grano en un cedazo.
- Ejemplo 8.- Polvos humedecibles.- Una mezcla de 50 partes del derivado de isoxazolona del compuesto nº 110 arriba citado, 43
10. partes de arcilla, 4 partes de sulfonato de dodecibenceno de sodio y 3 partes de alcohol de polivinilo parcialmente hidrolizado, fueron mezcladas uniformemente en una mezcladora y pulverizadas tres veces en un molino de martillos para hacer polvos humedecibles.
15. Ejemplo 9.- Concentrados emulsionables.- Veinticinco partes de derivados de isoxazolona del compuesto nº 56 arriba citado, 55 partes de xileno, 10 partes de dimetilformamida, 3 partes de dodecil-benceno-sulfonato de calcio y 7 partes de éter de polioxietilenononilfenil se mezclaron de modo uniforme y se disolvieron
20. para hacer concentrados emulsionables.
- Con el fin de ilustrar mas ampliamente la prominente actividad en la regulación del crecimiento de las plantas en el derivado de isoxazolona de esta invención, a continuación mostramos algunos experimentos representativos. En estos experimentos se
25. utilizan polvos humedecibles que contienen el 50% del derivado de isoxazolona de esta invención, preparados de acuerdo con el procedimiento que aparece en el ejemplo 8, mas arriba.
- Experimento 1.- Tratamiento de pre-emergencia en las hierbas de los campos de arroz.
30. Una cantidad apropiada de la tierra recogida en un campo de



24

-34-

408974

- arroz fué cargada en una vasija, y se mezclaron perfectamente con la tierra semillas de cada una de las hierbas que se citan a continuación: hierba de níspero (*Echinochloa crus-galli*), y de hierba de tres cuadros (*Scirupus juncoides* Roxb) como ejemplos de hierbas de hoja estrecha y de pimpinela falsa (*Lindernia y pyxidaria* L.) Abunoma (*Dopatrium junceum* Hamilton), monocoria (*Monochoria vaginalis* Presl) y de toothcup (*Rotala indica* Koehne). A continuación se transplantaron tallos de plantas de arroz y de espigas delgadas (*Eleocharis acicularis*, Roem y Schult), y a continuación se llenó la vasija de agua. Después de unos 4 días, aproximadamente, cuando los esquejes de plantas de arroz echaron raíces, se efectuó el tratamiento de la tierra mediante el uso de una emulsión del compuesto de prueba a razón de 100 g. del compuesto activo por 10 a. La actividad herbicida del compuesto de ensayo se valoró de acuerdo con la siguiente escala:

Promedio herbicida

	0	Sin control
	1	control bajo
20.	2	control normal
	3	control bueno
	4	control excelente
	5	control perfecto (muertas)

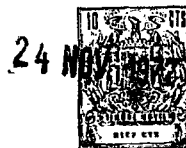
Los resultados se resumen en la Tabla I.

25. Experimento 2.- Tratamiento de post-emergencia en las hierbas de los campos de arroz.

Se siguió un procedimiento aproximadamente el mismo que el que aparece en el experimento 1 arriba citado, excepto en que la aplicación del compuesto de ensayo se hizo después de que la hierba de níspero estaba en la fase de la 1ª o la 2ª hoja.

30.

408974



Los resultados se resumen, igualmente, en la Tabla I.

Experimento 3.- Tratamiento de pre-emergencia en las hierbas de los campos.

Una cantidad apropiada de tierra de un campo se cargó en una vasija y se plantaron y cubrieron con tierra semillas de - cada una de las hierbas siguientes: hierba de níspero, hierba de maná (*Digitaris adscendes*, Henr), panizo verde (*Setaria viridis*, Beauv.) y espino (*Eleusine indica* Gaertn) como ejemplo de hierbas de hoja estrecha, y de rábano (*Raphanus sativus* L.), tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill), inutade (*Polygonum blumei* Meisn.) y de amaranto silvestre (*Amaranthus blitum* L.) como ejemplos de plantas de hoja ancha. Inmediatamente después de ser cubiertas con la tierra, la superficie de la tierra fué tratada con una emulsión del compuesto de ensayo, a razón de 1000 g. del compuesto activo por 10 a.

Los mismos promedios herbicidas que aparecen en el Experimento 1 antes citados, fueron aplicados aquí.

Los resultados se resumen en la Tabla I.

TABLA I

20.	COMPUESTO . Experimento . Experimento. Experimento			
	Nº	1	2	3
25.		Espolon de gallo Maleza de hoja ancha Hierba triangular Espiga delgada Planta de arroz plantada	Espolón de gallo Malezas de hoja ancha hierba triangular Espiga delgada Planta de arroz plantada	Espolón de gallo Maná Panicum verde Hierba de ganso Rábanos Tomate Pimienta de agua amaranto salvaje
	30.	1	5 4 3 3 0	5 2 1 3 0

408974

-36-

24 NOV 1972



TABLA I (Continuación)

COMPUESTO Nº	EXPERIMENTO 1					EXPERIMENTO 2					EXPERIMENTO 3								
	Espolon de gallo	Maleza de hoja ancha	Hierba triangular	Espiga delgada	Planta de arroz plantada	Espolón de gallo	Malezas de hoja ancha	Hierba triangular	Espiga delgada	Planta de arroz plantada	Espolon de gallo	Maná	Panicum verde	Hierba de ganso	Rábanos	Tomate	Pimienta de agua	Amaranto salvaje	
5.																			
10.	2	5	4	3	3	0	4	3	3	2	0	5	4	3	2	0	2	2	3
	3	5	3	3	3	0	5	3	2	3	0	5	4	4	4	0	2	2	2
	4	5	5	4	4	0	5	5	3	4	0	5	5	5	4	2	2	4	5
	5	5	4	5	5	0	5	4	4	5	0	5	5	4	4	0	2	4	3
15.	6	5	5	4	4	1	5	4	4	3	0	5	5	5	4	2	3	5	5
	7	5	5	5	5	3	5	5	5	5	1	5	5	5	5	2	2	5	5
	8	5	4	4	4	0	5	3	3	4	0	5	5	5	5	2	4	5	4
	9	5	4	3	3	0	5	3	1	2	0	4	5	5	4	1	3	4	5
	10	5	4	4	5	3	5	4	3	4	0	4	5	4	4	0	2	4	3
20.	11	5	5	5	5	1	5	4	5	5	0	5	5	5	5	1	2	5	5
	12	5	5	4	5	0	5	5	3	4	0	5	5	5	5	0	4	5	5
	13	5	5	4	5	0	5	4	4	5	0	5	5	5	5	2	1	5	4
	14	5	5	4	4	0	5	4	2	3	0	3	5	4	5	0	0	3	2
	15	5	2	0	1	0	4	1	0	0	0	5	4	4	2	0	0	2	2
25.	16	4	2	4	3	0	4	2	2	1	0	4	3	4	3	0	1	2	2
	17	5	4	4	4	0	5	3	4	2	0	5	5	4	5	0	2	4	4
	18	5	5	5	5	1	5	5	5	5	0	5	5	5	5	2	4	5	5
	19	5	4	2	3	0	5	3	1	1	0	5	5	5	4	2	4	4	5
	20	5	5	3	4	0	5	4	3	3	0	5	5	4	5	0	2	5	5
30.	21	4	5	2	2	0	4	4	1	2	0	4	3	3	2	0	0	2	3

408974

24 NOV 1977



TABLA I (Continuación)

COMPUESTO	EXPERIMENTO			
	Nº	1	2	3
	22	5 4 3 3 0	5 3 3 2 0	5 5 4 5 0 3 4 3
	23	5 3 3 4 1	5 3 2 3 0	5 5 5 5 0 0 3 4
5.	24	5 2 3 3 0	5 2 2 3 0	5 5 4 4 0 1 3 2
	25	5 4 2 4 0	3 1 0 3 0	5 5 5 5 0 1 3 4
	26	4 4 2 3 0	4 3 3 3 0	4 5 3 4 2 1 3 1
	27	5 3 1 1 0	4 3 0 0 0	4 3 4 4 0 0 1 3
	28	5 5 5 5 1	5 4 5 5 0	5 5 5 5 1 0 5 5
10.	29	5 4 2 2 0	5 2 0 1 0	4 2 3 2 0 0 0 1
	30	5 2 4 4 0	5 1 4 3 0	4 3 3 4 0 0 1 2
	31	5 5 3 4 1	5 5 1 2 0	4 4 3 3 0 0 2 1
	32	5 4 2 2 0	4 2 0 0 0	2 2 0 1 0 0 0 0
	33	5 5 3 5 0	4 4 3 5 0	3 2 2 3 0 1 1 0
15.	35	5 5 5 4 0	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 1 4 3
	36	5 5 1 1 0	4 1 0 0 0	3 2 0 2 0 0 0 0
	37	5 5 5 4 0	5 4 4 4 0	5 5 5 5 0 1 3 2
	38	3 5 0 0 0	2 1 0 0 0	2 1 0 0 0 0 1 1
	39	5 5 3 3 0	5 4 2 1 0	5 5 5 5 0 0 2 2
20.	41	5 5 4 4 0	5 4 4 4 0	4 1 0 0 0 0 1 1
	42	5 3 0 1 0	3 0 0 0 0	2 3 0 0 0 0 0 0
	43	5 4 3 4 0	5 2 1 1 0	3 5 5 5 1 0 2 2
	45	5 5 4 3 0	4 3 3 4 0	4 2 0 0 0 0 1 0
	46	5 2 2 2 0	5 0 0 0 0	2 0 5 1 0 0 1 1
25.	47	5 3 0 2 0	5 1 0 0 0	4 1 0 0 0 0 0 0
	48	5 3 2 4 0	5 1 0 4 0	5 5 5 5 1 0 2 2
	49	5 3 1 1 0	5 3 0 1 0	4 1 0 1 0 0 2 1
	50	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0	5 4 5 5 1 1 2 2
	51	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0	5 5 5 4 0 1 3 3
30.	52	5 3 3 4 0	5 2 1 1 0	4 4 3 4 0 1 0 0



408974

TABLA I (Continuación)

COMPUESTO Nº	EXPERIMENTO 1	EXPERIMENTO 2	EXPERIMENTO 3
	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 2 5 3
5.	54 5 5 5 5 1	5 4 5 5 0	5 5 5 5 1 1 2 3
	55 5 5 5 5 1	5 4 5 5 0	5 5 5 5 1 1 3 3
	56 5 5 5 5 0	5 4 5 5 0	5 5 5 5 1 0 5 5
	57 5 5 4 5 0	5 4 5 5 0	5 5 5 5 1 1 4 4
	58 5 5 3 5 0	5 4 2 4 0	5 5 4 5 2 2 4 4
10.	59 5 5 5 5 0	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 2 5 5
	60 5 5 5 5 0	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 1 4 4
	61 5 5 5 5 1	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 1 5 5
	62 5 5 5 5 0	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 2 5 5
	63 5 5 5 5 1	5 5 5 5 0	5 5 5 4 2 4 4 4
15.	64 5 5 5 5 0	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 2 5 5
	65 5 5 5 5 0	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 1 5 4
	66 5 5 5 5 0	5 5 4 5 0	5 5 5 5 1 1 5 4
	68 5 5 4 5 0	5 5 4 4 0	5 5 5 5 1 1 5 4
	69 5 5 5 4 0	5 5 4 5 1	4 5 5 4 0 1 5 5
20.	70 5 5 5 5 1	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 2 5 5
	71 5 4 3 4 0	5 3 2 2 0	5 5 5 4 1 1 5 4
	72 5 3 2 4 0	5 2 1 2 0	5 5 5 5 0 0 4 3
	73 5 4 3 5 0	5 3 2 5 0	5 5 5 5 0 0 4 4
	74 5 2 0 1 0	4 3 2 2 0	5 4 4 3 0 0 3 2
25.	75 5 4 3 5 0	5 4 2 4 0	5 5 5 5 0 2 4 4
	76 4 5 4 5 2	4 4 5 5 1	5 4 4 5 0 1 5 5
	77 5 5 3 2 0	5 4 2 0 0	5 5 5 5 1 1 4 5
	78 5 4 2 2 0	4 2 0 0 0	5 5 5 4 1 1 4 4
	79 4 0 0 3 0	3 0 0 3 0	2 1 0 0 0 0 0 0
30.	81 5 5 5 5 1	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0 2 5 5



TABLA I (Continuación)

COMPUESTO	EXPERIMENTO	EXPERIMENTO	EXPERIMENTO
Nº	1	2	3
	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 0 5 5
5.	83	4 5 5 3 0	5 3 4 5 1 1 5 3
	84	5 5 5 5 0	5 4 4 5 1 0 4 5
	85	5 5 2 3 0	1 3 3 2 0 0 2 1
	86	5 5 5 5 0	5 5 3 4 0 0 3 2
	87	5 5 5 5 5	5 5 5 4 0 1 3 4
10.	88	5 3 4 4 0	5 5 5 5 1 4 4 1
	89	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0 0 5 5
	90	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0 1 5 5
	91	5 5 3 3 0	5 5 5 5 0 0 4 4
	92	5 2 0 0 0	4 0 0 0 0 0 1 1
15.	93	5 2 1 2 0	5 5 5 5 0 0 3 3
	94	5 4 5 5 0	5 5 5 5 1 2 5 5
	95	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 2 5 5
	96	5 5 5 5 1	5 5 5 5 2 2 5 5
	97	5 3 4 5 0	5 5 5 5 1 2 5 4
20.	98	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 2 5 5
	99	5 5 3 5 0	4 5 5 5 0 2 3 4
	101	5 5 5 5 0	5 4 5 5 1 0 3 4
	102	4 5 5 5 1	4 5 5 4 0 0 5 4
	103	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0 1 5 5
25.	104	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 1 5 5
	105	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 0 5 5
	106	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 1 5 5
	107	5 5 4 4 0	5 5 5 5 2 1 5 5
	108	5 5 4 5 0	5 5 5 5 1 1 5 5
30.	109	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 3 5 5

408974

-40-

24 NOV 1972



TABLA I (Continuación)

COMPUESTO	EXPERIMENTO	EXPERIMENTO	EXPERIMENTO
Nº	1	2	3
	110	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0
5.	111	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0
	112	4 4 5 5 1	5 5 5 5 0
	113	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0
	114	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0
	115	5 5 4 5 0	5 4 4 4 0
10.	116	5 4 4 4 0	5 4 4 4 0
	117	5 5 5 5 0	5 4 4 4 0
	118	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0
	119	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0
	120	5 5 4 5 0	5 5 3 5 0
15.	121	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0
	122	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0
	123	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0
	124	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0
	125	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0
20.	128	5 1 2 2 0	2 0 0 0 0
	129	5 1 2 2 0	1 0 0 0 0
	130	5 4 4 4 0	5 3 4 4 0
	131	5 4 4 5 0	5 4 4 4 0
	132	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0
25.	133	5 5 3 2 0	5 4 2 0 0
	134	5 3 4 4 0	5 2 4 3 0
	135	5 2 5 5 0	5 2 5 5 0
	136	5 3 5 5 1	5 2 5 5 0
	137	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0
30.	138	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0



TABLA I (Continuación)

COMPUESTO	EXPERIMENTO	EXPERIMENTO	EXPERIMENTO
Nº	1	2	3
	139	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0 4 4 5
5.	140	5 5 4 5 0	5 5 5 5 0 1 4 4 4
	141	5 5 4 5 0	5 5 5 5 1 2 2 3
	142	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 4 5 5
	143	5 5 5 5 1	5 5 5 5 1 1 5 5
	144	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 1 3 4
10.	145	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0 1 3 4
	146	5 5 5 5 0	5 5 5 5 1 2 5 5
	147	5 5 4 5 0	5 5 5 5 1 2 5 5
	148	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0 2 4 5
	149	5 5 5 5 1	5 5 5 5 0 4 4 5
15.	150	5 5 5 5 0	5 5 4 5 2 2 5 5
	151	5 5 5 5 1	5 5 5 5 2 2 5 3
	152	5 5 5 5 1	5 5 5 5 2 3 3 4
	153	5 5 4 5 0	5 5 5 5 0 0 5 5
	154	5 5 5 5 1	2 4 4 5 2 2 4 5
20.	155	5 5 4 5 0	5 5 5 5 1 2 5 5
	156	5 4 5 5 1	3 3 2 5 1 1 5 5
	157	5 4 3 5 0	5 5 5 5 1 1 3 5
	158	5 3 4 4 0	4 2 3 4 0 2 3 1
	159	5 5 5 5 1	5 5 5 5 2 2 5 5
25.	160	5 5 5 5 1	5 5 5 5 1 1 5 5
	161	5 5 5 5 1	5 5 5 5 2 4 4 5
	162	5 5 5 5 2	5 5 5 5 4 4 5 5
	163	5 5 5 5 2	5 5 5 5 2 4 5 5
	164	5 5 5 5 0	5 5 5 5 0 2 3 5
30.	165	5 5 5 5 1	5 5 5 5 4 4 5 5



408974

TABLA I (Continuación)

COMPUESTO Nº	EXPERIMENTO 1	EXPERIMENTO 2	EXPERIMENTO 3
	5 5 5 5 0	5 5 4 5 0	5 5 5 5 1 2 4 5
5.	167 5 5 4 5 0	5 4 3 5 0	5 5 5 4 1 0 4 4
	168 5 5 4 4 0	5 5 4 3 0	5 5 5 5 1 0 4 5
	169 5 5 4 4 0	5 5 4 5 0	4 3 5 5 2 4 2 4
	170 5 5 5 5 1	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 2 5 5
	171 5 5 5 5 1	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 2 5 5
10.	172 5 4 5 5 0	5 5 5 5 0	5 3 4 4 1 1 4 5
	173 5 3 4 5 0	5 3 4 4 0	5 5 5 5 2 4 5 5
	174 5 1 0 0 0	4 1 0 0 0	5 5 5 5 1 1 3 3
	175 5 5 5 5 1	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 4 4 5
	176 5 5 5 5 1	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 4 4 5
15.	177 5 5 5 5 1	5 5 5 5 0	5 5 5 5 2 2 5 5

Experimento 4.- Prueba herbicida contra hierbas en el campo.

Las semillas de hierba de maná se sembraron en la tierra de un campo, que se cargó en una vasija y se cubrió con tierra.

20. Inmediatamente, la superficie de la tierra fué tratada con una emulsión del compuesto de ensayo a la concentración indicada, y la dosis de cada compuesto se investigó para ejercer una actividad herbicida del 80% o mas alta.

Los promedios herbicidas son los que siguen:

- 25. 1.- 80% o mas alto de actividad herbicida obtenido con 200 g. del compuesto de ensayo por 10 a.
- 2.- 80% o mas alto de actividad herbicida obtenido con 100 g. del compuesto de ensayo por 10 a.
- 3.- 80% o mas alto de actividad herbicida obtenido con 50 g.
- 30. de compuesto de ensayo por 10 a.

408974



4.- 80% o mas alto de actividad herbicida obtenido con
25 g. del compuesto de ensayo por 10 a.

5.- 80% o mas alto de actividad herbicida obtenido con
12.5 g. del compuesto de ensayo por 10 a.

5. Los resultados se resumen en la Tabla II.

TABLA II

	<u>COMPUESTO Nº</u>	<u>ACTIVIDAD HERBICIDA</u>
	55	2
	56	2
10.	62	3
	64	3
	72	1
	75	1
	77	1
15.	81	3
	82	4
	90	3
	94	1
	98	5
20.	103	2
	105	3
	106	4
	110	5
	120	1
25.	134	2
	135	3
	136	3
	137	3
	138	3
30.	139	1

TABLA II (Continuación)

	<u>COMPUESTO N°</u>	<u>ACTIVIDAD HERBICIDA</u>
	149	2
	151	2
5.	152	1
	160	2
	164	4
	166	4
	170	4
10.	175	3
	177	3

Resultará evidente, por los resultados arriba citados, que los derivados de isoxazolona (I) de esta invención ejercitan una alta actividad herbicida contra la hierba del maná, conocida como uno de los grupos de hierbas mas resistentes en los campos, en las viñas, y semejantes, en una dosis extremadamente pequeña; en particular, los derivados de isoxazolona del compuesto arriba citado, números 98 y 110 y 164 y 170, muestran una potente actividad herbicida contra la hierba del maná en dosis de 12.5 g. o menos y de 25 g. o menos por 10 a., respectivamente, lo que debe considerarse como inesperado en vista de los herbicidas existentes en el arte previo.

Experimento 5.- Prueba de actividad de retardado en el crecimiento de los céspedes.

Una cantidad apropiada de tierra fué cargada en una vasija con un diámetro de 9 cm. y se plantaron semillas de hierba encorvada (Penncross) en la totalidad de la superficie de la tierra. A continuación, la superficie fué cubierta con tierra con un espesor de 5 cm. Después de que la hierba hubo crecido hasta

408974

-45-

24 NOV



una altura de unos 30 mm. en aproximadamente 2 semanas, la tierra fué recogida hasta una altura de 10 mm. y se le aplicó, mediante pulverización, 7 ml. de una emulsión del compuesto de ensayo a la concentración indicada (conteniendo un extendedor del 0.01% de "Shingramin" - nombre comercial - una mezcla de éter de dodecilo de polioxietileno, éter de alquilarilo de polioxietileno y ligninsulfonatos, obtenibles de la Sankyo Company Limited, Japón), en cada una de las vasijas donde se habían transplantado. Las alturas de las hierbas se midieron a intervalos de 10 días después de la aplicación del compuesto de ensayo, y el grado de retardado del crecimiento fué determinado en comparación con los controles.

Los ritmos de actividad retardadora del crecimiento son los siguientes:

15. 0.- Sin control con 100 g. del compuesto de ensayo por a.
- 1.- 0-25% de control con 100 g. del compuesto de ensayo por a.
- 2.- 25-50% de control con 100 g. del compuesto de ensayo por a.
20. 3.- Mas del 50% de control con 100 g. del compuesto de ensayo por a.
- 4.- Mas del 50% de control con 75 g. del compuesto de ensayo por a.
- 5.- Mas del 50% de control con 50 g. del compuesto de ensayo por a.
25. 6.- Mas del 50% de control con 25. g. del compuesto de ensayo por a.
- 7.- Mas del 50% de control con 12.5 g. del compuesto de ensayo por a.
30. 8.- Mas del 50% control con 6.25 g. del compuesto de ensayo



408974

por a.

Los resultados de resumen en la Tabla III.

TABLA III

	<u>COMPUESTO</u> <u>Nº</u>	<u>GRADO DE RETARDADO</u> <u>EN EL CRECIMIENTO.</u>
5.	32	5
	33	3
	34	3
	35	5
10.	36	5
	37	5
	38	3
	39	5
	40	3
15.	41	3
	42	3
	43	3
	44	3
	45	3
20.	46	3
	47	3
	48	5
	49	3
	50	7
25.	51	3
	52	3
	53	7
	54	5
	55	6
30.	56	7

408974

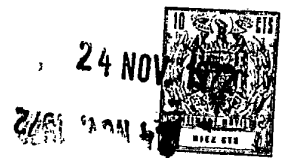


TABLA III (Continuación)

	<u>COMPUESTO</u> <u>Nº</u>	<u>GRADO DE RETARDADO</u> <u>EN EL CRECIMIENTO.</u>
	57	6
5.	58	4
	59	7
	60	6
	61	6
	62	7
10.	63	8
	64	8
	65	7
	66	8
	67	6
15:	68	5
	69	8
	70	5
	71	4
	72	3
20.	73	5
	74	5
	75	5
	76	6
	77	5
25.	78	4
	79	3
	80	3
	81	5
	82	8
30.	83	6

24 NOV 1972

408974

TABLA III (Continuación)

	<u>COMPUESTO</u> <u>Nº</u>	<u>GRADO DE RETARDADO</u> <u>EN EL CRECIMIENTO.</u>
	84	8
5.	85	5
	86	5
	87	5
	88	5
	89	5
10.	90	6
	91	4
	92	6
	93	3
	94	5
15.	95	7
	96	6
	97	8
	98	8
	99	7
20.	100	5
	101	7
	102	6
	103	5
	104	5
25.	105	8
	106	8
	107	7
	108	7
	109	6
30.	110	6

408974

24



TABLA III (Continuación)

	<u>COMPUESTO</u> <u>Nº</u>	<u>GRADO DE RETARDADO</u> <u>EN EL CRECIMIENTO.</u>
	111	8
5.	112	6
	113	5
	114	7
	115	3
	116	8
10.	117	5
	118	6
	119	5
	120	6
	121	7
15.	122	5
	123	5
	124	5
	125	5
	128	3
20.	129	5
	130	4
	131	3
	132	4
	133	4
25.	134	6
	135	8
	136	8
	137	8
	138	8
30.	139	7

408974

-50-

24 NOV 1972

TABLA III (Continuación)

	<u>COMPUESTO</u> <u>Nº</u>	<u>GRADO DE RETARDADO</u> <u>EN EL CRECIMIENTO.</u>
	140	7
	141	7
5.	142	7
	143	6
	144	5
	145	7
	146	8
10.	147	5
	148	6
	149	7
	150	3
	151	7
15.	152	6
	153	7
	154	4
	155	3
	156	4
20.	157	7
	158	4
	159	6
	160	7
	161	7
25.	162	8
	163	7
	164	5
	165	6
	166	6
30.	167	7

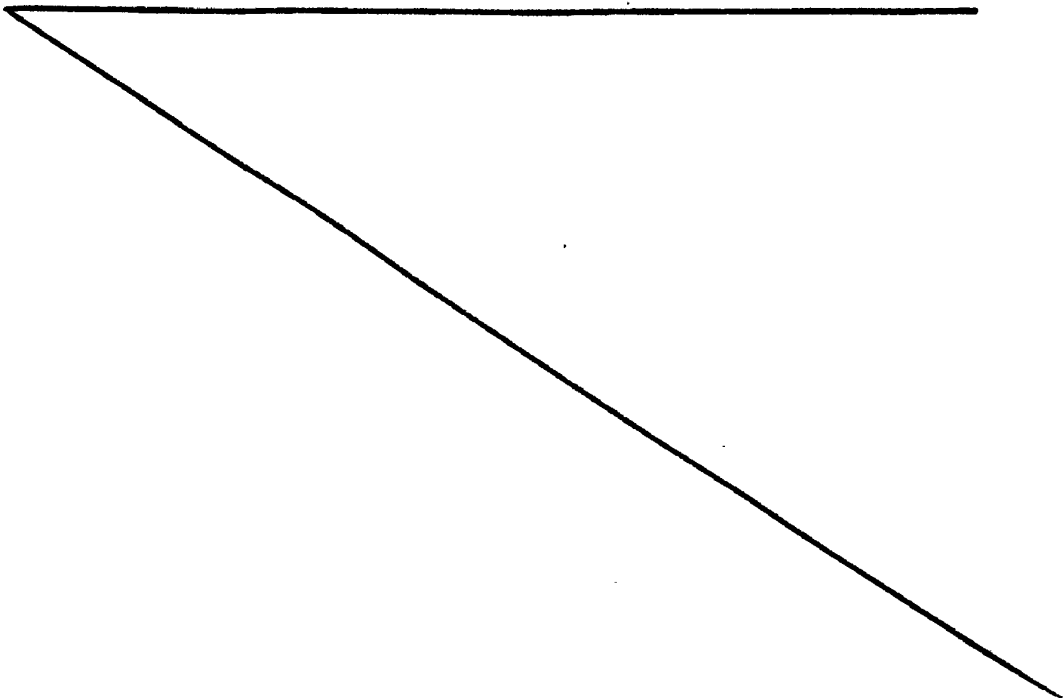
408974



TABLA III (Continuación)

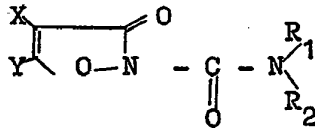
	<u>COMPUESTO</u> <u>Nº</u>	<u>GRADO DE RETARDADO</u> <u>EN EL CRECIMIENTO.</u>
	168	8
5.	169	5
	170	7
	171	8
	172	7
	173	6
10.	174	8
	175	8
	176	8
	177	8

15. Resultará evidente por los resultados arriba citados que los derivados de isoxazolona (I) de esta invención, en particular los derivados de isoxazolona de los compuestos números 63, 64, 66, 69, 82, 84, 97, 98, 105, 111, 116, 135, 136, 137, 138, 146, 162, 168, 171, 174, 175, 176 y 177, muestran una prominente actividad en el retardado del crecimiento contra los céspedes por tratamiento foliar.



NOTA REIVINDICATORIA

1ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA, que comprende un compuesto que tenga la fórmula:



5.

en la que X es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo bajo o un átomo halógeno; Y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo bajo o un grupo fenilo; y R₁ y R₂ pueden ser el mismo o distinto, y cada uno representa un grupo alquilo bajo, un grupo dialcoxialquilo, un grupo alcoxicarbonilalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo alcoxia bajo, un grupo fenilo que puede ser sustituido con 1 - 3 sustitutivos o un grupo aralquilo que puede ser sustituido con 1 - 3 sustitutivos en la mitad arilo.

10.

15.

2ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA, según la reivindicación anterior, en el que X es el grupo metilo, R₁ es un grupo alquilo de 2 o 3 átomos de carbono y R₂ es un grupo fenilo que es sustituido por uno o dos miembros seleccionados de un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo nitro, un grupo alcoxicarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono en el medio alcoxia y grupo trifluorometilo.

20.

3ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA, que comprende 2-(N-isopropilo-N-(4-clorofenilo)carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolino-3-uno.

25.

4ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA, que comprende 2-(N-n-propilo-N-(2-clorofenilo) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolino-3-uno.

30.

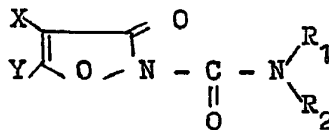
5ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA, que comprende 2-(N-isopropilo-N-(2,4-diclorofenilo) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolino-3-uno.



es efectuada en presencia de un agente aglutinante ácido.

9ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA, según la reivindicación 8ª, en el que dicho agente aglutinante ácido es una amina terciaria.

5. 10ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA, que se caracteriza por el procedimiento para preparar un compuesto que tiene la fórmula:

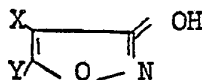


10.+

en la que X es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo bajo o un átomo halógeno; Y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo bajo o un grupo fenilo; y R₁ y R₂ pueden ser el mismo o distinto, y cada uno de ellos representa un grupo alquilo bajo, un grupo dialcoxialquilo, un grupo alcoxicarbonilalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo alcoxia bajo, un grupo fenilo que puede ser sustituido por 1-3 sustitutivos o un grupo aralquilo que puede ser sustituido con 1-3 sustitutivos en la mitad arilo, que comprende hacer reaccionar un compuesto que tenga la fórmula:

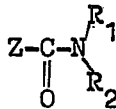
15.

20.



en la que X e Y son como se han definido mas arriba con un haluro carbamoilo que tenga la fórmula:

25.



en la que R₁ y R₂ son como se ha descrito mas arriba y representa un átomo halógeno.

30.

11ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS

408974

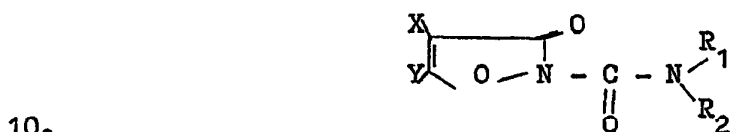
-55-

24 NOV



DE ISOXAZOLONA, según la reivindicación 10ª en el que la reacción se efectúa mediante calentamiento en una atmósfera inerte.

12ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA, que se caracteriza por un compuesto herbicida que comprende como ingrediente activo una cantidad de 0.5-95% por peso, basada en la composición, de un compuesto que tenga la fórmula:



en la que X es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo bajo o un átomo halógeno; Y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo bajo o un grupo fenilo; y R₁ y R₂ pueden ser el mismo o distinto y cada uno de ellos representa un grupo alquilo bajo, un grupo dialcoxialquilo, un grupo alcoxicarbonilalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo alcoxia bajo, un grupo fenilo que puede ser sustituido con 1-3 sustitutos, o un grupo aralquilo que puede ser sustituido con 1-3 sustitutos en la mitad arilo.

20. 13ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA, que se caracteriza por la composición herbicida descrita en la reivindicación 12ª, en la que X es un átomo de cloro, Y es un grupo metilo, R₁ es un grupo alquilo de 2 o 3 átomos de carbono y R₂ es un grupo fenilo que es sustituido con uno o dos miembros seleccionados de un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo halógeno, un grupo alcoxia de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo nitro, un grupo alcoxicarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono en la mitad alcoxia y un grupo trifluorometilo.

30. 14ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS

- dar el crecimiento de la planta, de acuerdo con lo que se describe en la reivindicación 15ª, en la que X es un átomo de cloro, Y es un grupo metilo, R₁ es un grupo alquilo de 2 ó 3 átomos de carbono y R₂ es un grupo fenilo que es sustituido con
- 5: uno o dos miembros seleccionados de un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo halógeno, un grupo alcoxia de 1 a 4 átomos de carbono, grupo nitro, un grupo alcoxycarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono en la mitad alcoxia y un grupo trifluorometilo.
10. 17ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA, que se caracteriza por la composición para retardar el crecimiento de la planta, de acuerdo con lo que se describe en la reivindicación 15ª, en la que dicho compuesto activo es seleccionado de un grupo consistente en 2-(N-isopropilo-N-(4-clorofenilo) carbamoilo) -4-cloro-5-metilo-4-isoxazolino-3-
15. uno.
2-(N-n-propilo-N-(2-clorofenilo) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-4-isoxazolino-3-uno, y
2-(N-etilo-N-(2,4-diclorofenilo) carbamoilo)-4-cloro-5-metilo-
20. 4-isoxazolino-3-uno.
18ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ISOXAZOLONA.

Todo ello tal y como se describe en la presente memoria que consta de cincuenta y siete páginas escritas a máquina.

Madrid, 24 de Noviembre 1972
JOSE MARIA DEL CORRAL,

