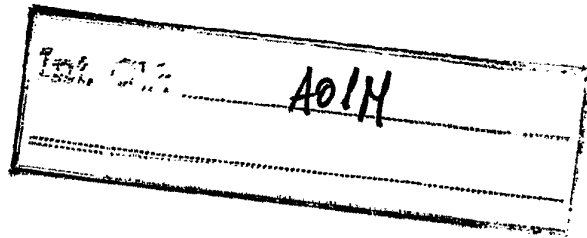




Case 5/74



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "METODO PARA LA PREPARACION DE UN NUEVO COMPUESTO
HERBICIDA" a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA
RESINE S.I.R. S.p.A., residente en 33, Via Grazioli,
MILAN (Italia).

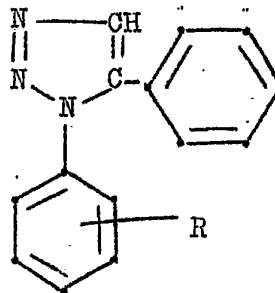
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a compuestos
de triazol dotado de propiedades herbicidas.

La patente estadounidense nº 3.470.196 describe
compuestos de triazol dotados de propiedades herbicidas,
de la fórmula general

5.



(I)

10.

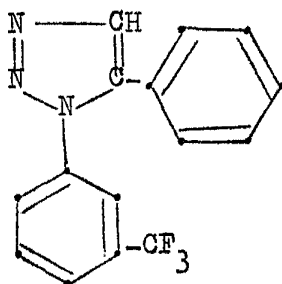


en la que

R es un alquilo de C_1-C_4 o -Cl, -Br o $-NO_2$.

El objeto del invento es un nuevo compuesto de triazol de la fórmula:

5.



(II)

10.

Se ha descubierto que el compuesto (II) posee propiedades herbicidas sorprendentemente superiores a las que lógicamente cabría esperar tomando como base los experimentos llevados a cabo con los compuestos de la fórmula (I). El compuesto (II) es un herbicida particularmente eficaz en condiciones que proceden a la emergencia de las malas hierbas, especialmente cuando se incorpora al terreno en vez de rociarlo simplemente sobre la superficie del terreno. Además, la actividad herbicida del compuesto (II) con dosis de hasta 10 kg/Ha es selectivo con respecto a cultivos tales como girasol, perezil, gisantes, alubias, habichuelas, zanahorias, sandias, alfalfa y nabos y con dosis que no excedan de 2,5 kg/Ha es también selectivo con respecto a la remolacha y tomates. La actividad del compuesto (II) es particularmente elevada frente a *FESTUCA PRATENSIS*, *CONVOLVULUS ARVENSIS*; *CYNODOM DACTYLON*, *PHLEUM PRATENSE*, *BROMUS INERMIS*, *CHENOPODIUM ALBUM*, *CIRCIUM*

25.

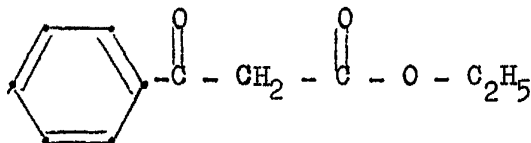


- ARVENSE, DIGITARIA Sp., POA PRATENSIS, AGROSTIS TENUIS,
SOLANUM Sp., NASTURTIUM SILVESTRE, SETARIA Sp., OXALIS Sp.,
DACTYLIS GLANERATA, FESTUCA OVINA, POA TRIVIALIS, DICHONRA
REPENS, AVENA Sp., IOLLIUM ITALICUM, MATRICARIA Sp.,
5. AMARANTHUS Sp., POLYGONUM Sp., CAPSELLA Sp.

El compuesto de la fórmula (II) puede prepararse como sigue.

10. En un reactor de 20 litros de capacidad se disuelven, a la temperatura del ambiente, 44 g de hidróxido sódico (1,1 mol) en 1,9 kg (unos 2,4 litros) de etanol absoluto. Se lleva la solución a unos 60°C y se le adicionan 193 g (1 mol) de benzoil-acetato de etilo

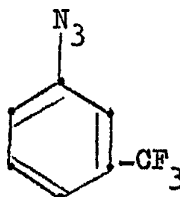
15.



20.

y, durante 15-20 minutos, 187 g (1 mol) de m-trifluorometil-fenil-azida.

25.



Al cabo de 20-30 minutos se forma un precipitado amarillo y solidifica la masa reaccional.

18 JUN 1975

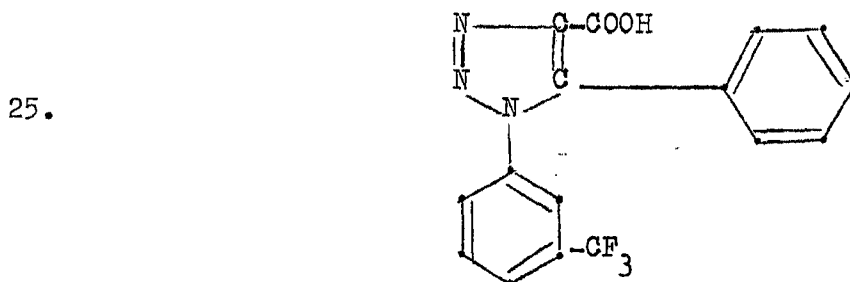
5. Se adiciona a la masa: 270 g de hidróxido/ sódico (6,7 moles) disuelto en 6 litros de metanol absoluto; 1158 g de benzoil-acetato de etilo (6,0 mol) y, durante 15-20 minutos, 1122 g de m-trifluorometil-fenilazida (6,0 moles).

La temperatura de la masa se mantiene a unos 60°C y se deja que prosiga la reacción durante una hora, aproximadamente, después de los cual se enfría la masa a 10-15°C.

10. Se filtra el precipitado, se lava con 3 litros de alcohol etílico absoluto y se disuelve en 18-20 litros de agua caliente.

15. Se acidifica la solución acuosa caliente con 5 vol. % de ácido clorhídrico a un pH de 1-2 y a continuación se enfría a 10-15°C. Se filtra el precipitado, se lava varias veces con agua fría y se seca en vacío a 60-70°C.

20. Como resultado se obtienen 1550 g de un producto (rendimiento del 66-67%) con un punto de fusión de 159-160°C y solubilidad en agua de 0,05% a 27°C y 0,09% a 60°C. El producto tiene la fórmula estructural siguiente:





- Luego se descarboxila el producto en un matraz de 5 litros sumergido en un baño de aceite. Para esta finalidad se introduce una pequeña proporción del producto (alrededor del 10%) en el matraz y se calienta
5. hasta el punto de fusión, después de lo cual se adiciona el resto del producto bajo agitación, de modo que la masa permanezca siempre muy fluida y de modo que sea tan moderada como resultado posible la espumación producida por la eliminación de CO_2 .
10. Una vez completada la adición se eleva la temperatura del baño de aceite a 180°C y cuando cesa el desprendimiento de CO_2 se enfría la masa a 120°C . En este punto se adiciona, de forma rápida y con agitación, una cantidad de alcohol etílico doble de la cantidad
15. inicial del producto sometido a descarboxilación.
- Se detiene la agitación y se deja que prosiga el enfriamiento hasta la temperatura del ambiente, después de lo cual se congela el producto a -10°C . Se filtra la masa y se lava el residuo sólido con un poco de
20. alcohol etílico. Los cristales blancos así obtenidos se secan en una estufa de vacío a 65°C .
- Peso: 1110 g,
- Rendimiento: 85%; con la concentración de las aguas madres se recupera un 10% adicional del producto.
25. El producto es insoluble en agua, En etanol absoluto se disuelve hasta una concentración del 62% en peso a 80°C y del 6,4% en peso a 20°C .
- El producto se disuelve también en acetona, benceno, dioxano, cloruro de metileno y acetato de etilo.



Para uso práctico el compuesto (II) puede formularse de modo convencional, en forma de soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos o gránulos, según la aplicación seleccionada, siempre que el producto herbicida final contenga el compuesto (II) en forma finamente dispersa.

5.

Las preparaciones acuosas se obtienen adicionando al agua concentrados emulgentes o dispersables del compuesto (II). Mediante agentes emulgentes y

10.

dispersantes convencionales se obtiene una distribución homogénea del compuesto (II) en el agua. Los disolventes que pueden utilizarse en los concentrados son la acetona, ciclohexanona, benceno, tolueno, xileno y

15.

hidrocarburos clorados. En calidad de rellenos inertes para polvos y granulados son recomendables el caolin, la bentonita, las tierras de diatomeas y el sílice coloidal. Sin embargo, pueden utilizarse también otros materiales inertes normalmente utilizados para estos fines.

20.

Los preparados pueden contener agentes humectantes, emulgentes y/o dispersantes del tipo iónico o aniónico.

Las dosis útiles del compuesto (II) pueden variar desde un mínimo de 2 kg/Ha hasta un máximo de 10 kg/Ha. En los ejemplos que siguen se ofrece más información sobre las dosis.

25.

El compuesto (II) es un herbicida que interfiere el desarrollo de las malas hierbas, principalmente inhibiendo la formación del sistema radical (raíces) de modo que después de un período de tiempo que varía con las diferentes especies, éstas detienen el crecimiento,



se secan y extiguen.

- Asi pues, el mejor modo de utilizar el compuesto (II) es en el período de pre-emergencia de las malas hierbas. Sin embargo, aún un tratamiento de post-emergencia resulta con frecuencia efectivo debido a la elevada selectividad del compuesto.
- 5.

EJEMPLO 1

- El compuesto (II) se formula en forma de un líquido emulsificable en agua disolviendo 10 g del compuesto (II) en una mezcla de 60 g de xileno, 15 g de ciclohexanona, 10 g de Cellosolve (R.T.M.) y 5 g de emulgente y se utiliza a una dosis equivalente a 10 kg/Ha, en 10 cubetas cada una de las cuales comprende una rica población de siembra de pisum sp., linum sp., sinapis sp., cichorium sp., beta sp., solanum sp., allium sp., avena sp., lolium sp., zea sp., respectivamente.
- 10.
- 15.
- Durante un período de 21 días en una atmósfera de aire acondicionado se destruyen todas las plantas que crecen de las siembras, a excepción de pisum sp., y sinapis sp.

20. EJEMPLO 2

- Procediendo como se ha expuesto en el ejemplo 1, pero aplicando el compuesto (II) en post-emergencia, o sea, cuando las pequeñas plantas han alcanzado el estado fisiológico de 3 hojas, se observa que después de 3 semanas desde el tratamiento las únicas plantas que permanecen vivas son pisum sp., sinapis sp., cichorium sp., y allium sp.
- 25.

EJEMPLO 3

Con la siembra de tiestos en un invernadero de

18 ABR 1975

aire acondicionado de las 18 especies de plantas que se exponen mas adelante y tratándolas en pre-emergencia con 10 kg/Ha del compuesto (II) como en el ejemplo 1, se obtienen los resultados siguientes:

	<u>Especies botánicas:</u>	Sin tratamiento:	Con tratamiento:
	FESTUCA PRATENSIS	crecimiento normal	Inhibición de la germinación
	PHLEUM PRATENSE	" "	" "
	BROMUS INERMIS	" "	" "
	POA PRATENSIS	" "	" "
10.	AGROSTIS TENUIS	" "	" "
	LACTYLIS GLANERATA	" "	" "
	FESTUCA OVINA	" "	" "
	POA TRIVIALIS	" "	Germina y luego se destruye
	AVENA SATIVA	" "	Se desarrolla de forma anormal y muere
15.	LOLIUM ITALICUM	" "	Inhibición parcial de la germinación muriendo debido a la falta de crecimiento posterior.
	EASEOLUS VULGARIS	" "	Crecimiento normal
	VIGNA SINENSIS	" "	" "
20.	CUCURBITA PEPO	" "	Muere después de la germinación
	CUCUMIS MELO	" "	Se destruye después de la germinación
	SOLANUM LYCOPERSICUM	" "	" "
	CICHORIUM INTYBUS	" "	" "
25.	SPINACIA OLERACEA	" "	Se detiene el crecimiento al nivel de las hojas cotiledón

EJEMPLO 4



- Los resultados de una serie de pruebas logarítmicas en el campo abierto en las que se utilizó el compuesto (II) en forma de un ingrediente activo al 50% (obtenido molturando finamente una mezcla de compuesto (II) al 50%, carbonato cálcico en polvo al 25%, caolín al 20% y agentes dispersantes y humectantes al 5%, demostraron que el límite de fito-toxicidad tolerado por el tomate y la remolacha es de 2,5 kg/Ha de compuesto (II) y 5 kg/Ha para Avona Elatior, mientras que dosis tan elevadas como de 10 kg/Ha fueron perfectamente toleradas por el girasol, los girasoles, las alubias, las habichuelas, las zanahorias, las sandías, la alfalfa y los nabos.

- El herbicida se distribuyó sobre el terreno mediante la bomba "Chesterford Miniature Logarithmic Sprayer" lo que hizo posible una distribución logarítmica del producto.

EJEMPLO 5

- Se repitió la prueba descrita en el ejemplo 4 con la diferencia de que el herbicida se incorporó al terreno después de la aplicación. Los límites de selectividad con respecto a las plantas de cultivo descendieron en cierta medida pero se observó un notable aumento de la actividad fitotóxica frente a las malas hierbas.

EJEMPLO 6

- Una prueba en el campo abierto sobre un cultivo de alubias, tratado con el compuesto (II) formulado según el ejemplo 4, en periodo de pre-emergencia y sin incorpo-

18 ABR 1979



ración al terreno, dió los resultados siguientes:

- perfecta tolerancia del cultivo de las tres dosis utilizadas tal como se expone a continuación;
 - buen control de las malas hierbas evaluado en
5. 5 para una dosis de 2,5 kg/Ha
 4 para una dosis de 5 kg/Ha
 3 para una dosis de 10 kg/Ha.

(Método de evaluación E.W.R.C. Standard para herbicidas propuesto por European Weeds Research Council). Antes de efectuar el tratamiento se encontraron presentes las malas hierbas siguientes:

10. Heliotropium europeum, Amarantus sp., Solanum nigrum,
Euphorbia Sp., Verónica Sp., Stellaria media, Convolvulus arvensis, Potentilla reptans, Sonchus asper,
15. Cirsium Sp.

EJEMPLO 7

- Una prueba localizada, llevada a cabo sobre el mismo terreno, y en iguales condiciones a las expuestas en el ejemplo 6, pero sobre un cultivo de gisantes
20. confirmó tanto la perfecta selectividad con respecto a este cultivo como la actividad herbicida indicada en el ejemplo antes citado.

EJEMPLO 8

- En una prueba de campo protegido, llevada a cabo sobre una parcela de terreno que no se había cultivado desde hacía años, pero que se restauró para el cultivo con ocasión de la prueba, se efectuó una investigación con respecto a la selectividad y la actividad herbicida del compuesto (II) formulado en forma de un polvo
- 25.



humectable con potencia al 50%.

Se aplicó este herbicida en la etapa de pre-emergencia del cultivo y también en la etapa de post-emergencia, por medio de una bomba de presión de

5. aire "Oxford Precisión Sprayer", con los resultados siguientes:

a) Etapa de pre-emergencia: 5 kg de compuesto (II)/Ha. Selectivo con respecto al perejil, habichuelas francesas, zanahorias, alfalfa, gisantes y nabos.

10. No selectivo con respecto a las espinacas, tomates, cobollas, remolacha, chicoria, lino, alfalfa, lolium y maíz.

Controla de forma efectiva: Chenopodium album, Cirsium arvense, Digitaria sp., Solanum nigrum, Poa sp.,

15. Nasturtium silvestre, Convolvulus arvenso, Setaria sp., oxalis sp.

No controla: Artemisia vulgaris, Portulaca sp., Scirpus.

b) Etapa de pre-emergencia: 10 kg de compuesto (II)/Ha. Selectividad: tal como se ha indicado en a) anteriormente.

20. Eficacia como en a) con la observación de que las plantas que escapan al control quedan, no obstante, parcialmente dañadas.

c) Etapa de post-emergencia: 5 kg del compuesto (II)/Ha Buena selectividad para todos los cultivos, pero insu-

25. ficiente actividad herbicida sobre todas las malas hierbas.

= . =

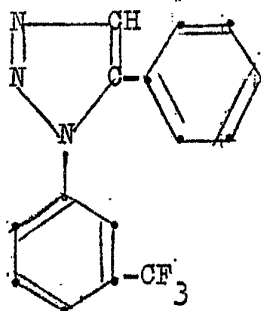
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se decla-



ren nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 21651 A/74 del 19 de Abril de 1974.

5. 1.- Método para la preparación de un nuevo compuesto herbicida, de la fórmula



(II)

10.

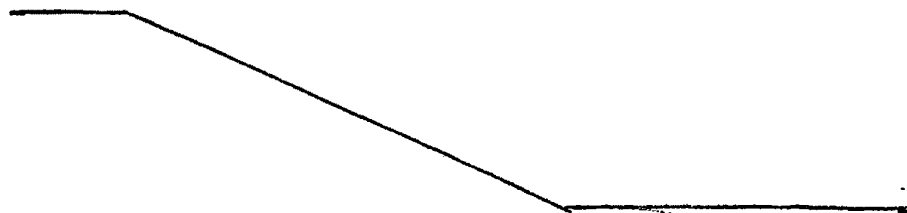
15.

20.

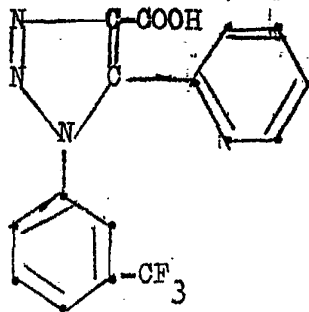
caracterizado porque comprende las etapas sucesivas de:

a) hacer reaccionar m-trifluorometil-fenil-azida con benzoin-acetato de etilo a temperatura elevada en un disolvente orgánico anhidro y en presencia de un exceso de hidróxido sódico sobre el estequiométrico;

b) separar el producto de reacción sólido de la masa de reacción, disolver el producto en agua, acidificar la solución a un valor de pH de 1 a 2 a temperatura elevada y a continuación enfriar la solución hasta que sea obtenido un precipitado, formado por un compuesto intermediario de la fórmula:



mCe



5.

c) descarboxilar dicho compuesto intermediario para obtener el compuesto herbicida (II), y recuperar el último como fase sólida de la masa de reacción.

10.

2.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente en la etapa a) es alcohol etílico y la temperatura elevada en dicha etapa es aproximadamente 60°C.

15.

3.- Método, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado en que la etapa a) comprende en su realización una primera sub-etapa en que solamente una parte de la cantidad total de reaccionantes se hace reaccionar en una cantidad parcial de disolvente hasta que se forma un precipitado y la masa de reacción solidifica, y una segunda sub-etapa en que son adicionados la cantidad restante de reaccionantes y disolvente y se continúa la reacción.

20.

4.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado en que la etapa c) comprende en su realización calentar el compuesto intermediario por encima de su punto de fusión hasta que cesa el desprendimiento de CO₂ gaseoso, disolver el compuesto descarboxilado a temperatura elevada en alcohol etílico, enfriar la solución hasta que se obtiene un precipitado congelado, y recuperar el precipitado.

25.

mce



5.- Método para la Preparación de un nuevo compues-
to herbicida.

Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 ABR. 1975

P.a.

JOSE L. MORA
P. P.
Firmado JOSE L. MORA

mpc.

ME