

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

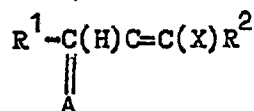
(18) ES	(11) NUMERO	(19) A1
(21)	478.019	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	23.2.79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES:		
(21) NUMERO	(22) FECHA	(23) PAIS
7323/78	23 de febrero de 1.978	INGLATERRA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; A01N	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BETA-TRIAZOLIL-(IMIDAZOLIL)CETONAS ALFA, BETA INSATURADAS DE EFECTO HERBICIDA.		
(71) SOLICITANTE (ES)		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.		
(72) INVENTOR (ES)		
Terence Lewis., Paul Anthony Worthington		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar compuestos químicos dotados de propiedades herbicidas, de fórmula:

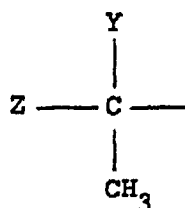


(I)

5 en la que A es un átomo de oxígeno o azufre; X es un radical 1-(1,2,4-triazolilo) o un radical 1-imidazolilo; R<sup>1</sup> es un radical alifático o cicloalifático sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes: fluor; cloro; bromo; yodo; alcoxi; hidroxí; alcóxicarbonilo; aciloxi; ciano; carboxamido; nitro; 10 mono- o di-alquilcarbamoilo; acilamido; mono- o dialquilamino; fenilo o mono- o dialquilsulfonamido; y R<sup>2</sup> es un radical fenilo o naftilo portando opcionalmente uno o más de los siguientes sustituyentes: fluor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o 15 más radicales alcoxi o átomos de fluor, cloro, bromo o yodo; hidroxí; alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o más radicales fenilo o alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono; alqueniloxi o alquiniloxi de hasta 6 átomos de carbono; metilendioxí o etilendioxí portando opcionalmente uno o más sustituyentes alquilo en la mitad metileno o etileno; 20 alquiltio de 1 a 6 átomos de carbono; fenilo; fenoxi; amino; mono- o di-alquilamino; acilamino; carboxi; carbamoilo; mono- o di-alquilcarbamoilo; sulfamoilo; o mono- o di-alquilsulfamoilo; y sales de adición de ácido o complejos metálicos de los 25 mismos.

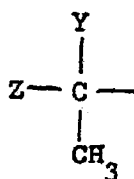
El subgrupo de compuestos dentro de la definición

anterior, abarca a los compuestos de fórmula (I) en donde R<sup>2</sup>,  
A y X se definen como anteriormente y R<sup>1</sup> es un grupo



5 en donde Y es un grupo metilo o un grupo 2-cianoetilo y Z es  
un grupo hidroxí; un grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono;  
un grupo alcanoiloxi de 2 a 6 átomos de carbono; un grupo  
benciloxi opcionalmente sustituido por uno o más grupos metilo  
o átomos de fluor, cloro, bromo o yodo; o un grupo 2-cianoeti-  
lo.

10 Otro subgrupo de compuestos de acuerdo con la in-  
vención comprende los compuestos en donde R<sup>1</sup> es un grupo



15 como anteriormente se ha definido, A es oxígeno y R<sup>2</sup> es un  
radical fenilo o naftilo opcionalmente sustituido por uno o  
más grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxi  
de 1 a 6 átomos de carbono o átomos de fluor, cloro, bromo o  
yodo. Cuando R<sup>2</sup> es un grupo fenilo sustituido, éste puede ser,  
por ejemplo, un grupo fenilo 2,5- ó 2,6-disustituido. Ejemplos  
de grupos fenilo 2,5-disustituídos incluyen grupos 2-alcoxi-5-  
20 halofenilo, por ejemplo, 2-metoxi-5-bromofenilo.

La identidad del ácido utilizado para formar las

sales de adición de ácido de los compuestos de la invención no es crítica y puede emplearse, por tanto, una amplia variedad de sales de adición de ácido de cualquier compuesto particular. Sin embargo, y por razones de conveniencia y economía, se prefieren las sales derivadas de ácidos minerales fácilmente disponibles, aunque pueden emplearse, si se desea, otras sales. A la hora de elegir el ácido, debe tenerse en cuenta la finalidad para la cual ha de utilizarse la sal; las sales formadas a partir de ácidos herbicidas que son altamente persistentes en la tierra no serían evidentemente adecuadas para las aplicaciones en donde las cosechas han de ser plantadas poco después de aplicarse el herbicida. Ejemplos particulares de ácidos que pueden ser utilizados para formar las sales de adición de ácido incluyen ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, nítrico, fosfórico y p-toluenosulfónico.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de esta invención forman complejos con sales de metales de transición, por ejemplo, sales de cobre y zinc, y tales complejos forman parte de la invención. Convenientemente, las sales de metal de transición son haluros, sulfatos o nitratos. Los complejos metálicos contienen normalmente dos proporciones molares de los compuestos de la invención por cada proporción molar de la sal metálica. Se pueden preparar mezclando soluciones del compuesto y de la sal metálica y recogiendo el complejo precipitado. El disolvente puede ser, por ejemplo, un alcohol inferior, tal como metanol o etanol.

Otros subgrupos de compuestos que caen dentro de la clase general de los compuestos anteriormente definidos, incluyen el grupo en donde  $R^1$  es un radical alquilo o cicloalquilo sustituido. Cuando  $R^1$  es un radical alquilo sustituido,

éste puede ser, por ejemplo, un radical de cadena ramificada.

Los compuestos obtenidos según la invención son capaces de existir en dos formas geoméricamente isoméricas (cis y trans), de acuerdo con la disposición de los grupos unidos a los átomos de carbono enlazados por un doble enlace. Ambos isómeros, y sus mezclas, forman parte de la invención. Generalmente, y en una preparación determinada, uno de los isómeros se produce en una mayor proporción que el otro. Si se desea, los isómeros pueden separarse por métodos químicos convencionales, por ejemplo, mediante cromatografía gas-líquido (GLC). Sin embargo, puede ser más conveniente utilizar la mezcla de isómeros como herbicida. La proporción de cada isómero en la mezcla puede determinarse fácilmente por métodos físicos de análisis, por ejemplo, por examen del espectro de resonancia magnética nuclear del producto, puesto que los espectros de los dos isómeros difieren entre sí. Los dos isómeros de un compuesto determinado no pueden ser totalmente idénticos en cuanto a la actividad biológica en cada caso.

Ejemplos particulares de compuestos obtenidos según la invención, se ofrecen en la siguiente Tabla I.

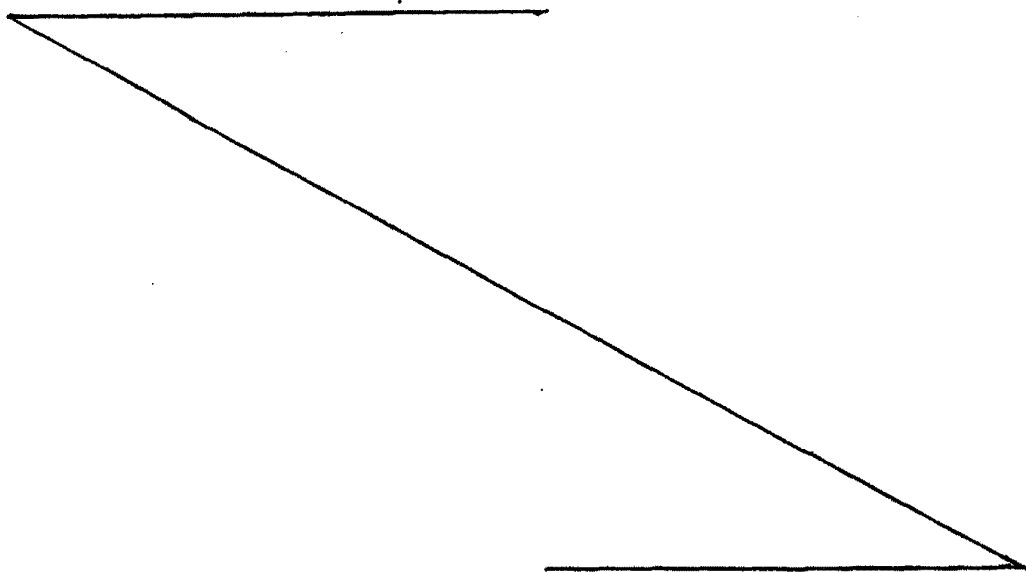


TABLA I

COMPUESTO NO.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	X	PUNTO DE FUSION °C
1	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .OCH <sub>3</sub> O	O	T	56-70
2	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .OCH <sub>3</sub> O	O	I	86-94
3	CH <sub>3</sub> COOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .OCH <sub>3</sub> O	O	T	121
4	(CNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .OCH <sub>3</sub> O	O	T	aceite
5	HOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .Cl <sub>2</sub>	O	T	110-112
6	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2-CH <sub>3</sub> O-5-Br-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	T	125-126
7	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2-CH <sub>3</sub> O-5-Br-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	I	120
8	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	T	81-82
9	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1-naphthyl	O	I	aceite
10	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1-naphthyl	O	T	aceite
11	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	T	89-90
12	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	I	aceite
13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O	I	aceite
14	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,6-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	T	154-156
15	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,6-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	I	101-102
16	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,6-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	T	110-112
17	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,6-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	I	119-120
18	HOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,4-Cl <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	O	T	aceite
19	HOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2-Cl.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O	T	119-120
20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2-CH <sub>3</sub> O-5-Br-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	T	89-90
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .	O	T	aceite

Otros ejemplos de compuestos obtenidos según el procedimiento de esta invención, se ofrecen en la siguiente Tabla II.

TABLA II

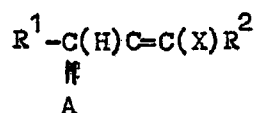
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	X
$C_6H_5OCC(CH_3)_2^-$ $\parallel$ O	2-CH <sub>3</sub> O.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .	O	T
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2-CH <sub>3</sub> O-5-Br-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	I
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	T
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .	O	I
CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .	O	I
CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .	O	T
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2-CH <sub>3</sub> O.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .	O	T
CNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2-CH <sub>3</sub> O.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .	O	T
CH <sub>3</sub> OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-CH <sub>3</sub> O.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .	O	T
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> $\parallel$ O	2-CH <sub>3</sub> O.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .	O	T

En las tablas anteriores, el símbolo I representa un radical 1-imidazolilo y T representa un radical 1-(1,2,4-triazolilo).

Los compuestos obtenidos según la invención son de utilidad para destruir o dañar severamente plantas indeseadas, mediante un método que comprende aplicar a las plantas, o al medio de crecimiento de las mismas, un compuesto de fórmula:

5

10



(I)

en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, A y X se definen como anteriormente, o una sal de adición de ácido o un complejo metálico de dicho compuesto de fórmula (I).

5                    Tal y como podrán entender los expertos en la materia, la cantidad de compuesto (I) a aplicar dependerá de diversos factores, por ejemplo, el compuesto particular elegido y de la identidad de las plantas indeseadas. Sin embargo, y como norma general, normalmente es adecuada una proporción de  
10                    0,01 a 10 kg por hectárea, con preferencia de 0,25 a 5 kg por hectárea.

                      Los compuestos obtenidos según la invención son en general herbicidas de amplio espectro, es decir, son tóxicos hacia una amplia variedad de especies de plantas. Una característica valiosa es que los compuestos son frecuentemente eficaces en el control del hierbajo Cyperus rotundus, una especie  
15                    que resulta difícil de controlar con los herbicidas conocidos.

                      Aunque los compuestos (I) son en general herbicidas de amplio espectro, ellos incluyen compuestos que son relativamente menos tóxicos hacia ciertas especies de cosecha y que, por tanto, pueden utilizarse como herbicidas selectivos en dichas cosechas. Ejemplos de tales compuestos incluyen a los compuestos 7 y 11 los cuales, a bajas proporciones de aplicación, muestran un daño relativamente pequeño hacia el  
20                    algodón, soja y maíz, al mismo tiempo que causan daños sustanciales en diversas especies de hierbajos.  
25

Los compuestos obtenidos según la invención se aplican preferiblemente en forma de una composición, en donde el ingrediente activo está mezclado con un diluyente o vehículo. Dicho diluyente puede ser sólido o líquido. Preferiblemente, la composición comprende también un agente de superficie activa.

Las composiciones sólidas pueden tener la forma, por ejemplo, de polvos de espolvoreo o pueden tener la forma de gránulos. Diluyentes sólidos adecuados incluyen, por ejemplo, caolín, bentonita, kieselguhr, dolomita, carbonato de calcio, talco, magnesia en polvo y tierra de fuller.

Las composiciones sólidas pueden tener también la forma de polvos o granos dispersables que comprenden, además del ingrediente activo, el agente humectante para facilitar la dispersión del polvo o granos en líquidos. Dichos polvos o granos pueden incluir cargas, agentes de suspensión y similares.

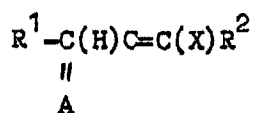
Las composiciones líquidas incluyen soluciones, dispersiones y emulsiones acuosas, conteniendo al ingrediente activo, preferiblemente en presencia de uno o más agentes de superficie activa. Para preparar las soluciones, dispersiones o emulsiones del ingrediente activo, pueden emplearse agua o líquidos orgánicos. Las composiciones líquidas pueden contener también uno o más inhibidores de la corrosión, por ejemplo, bromuro de laurilisoquinolinio.

Los agentes de superficie activa pueden ser de tipo catiónico, aniónico o no iónico. Agentes adecuados del tipo catiónico incluyen, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio. Agentes adecuados del tipo aniónico incluyen, por ejemplo, jabones, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico, por ejemplo,

laurilsulfato de sodio; y sales de compuestos aromáticos sulfonados, por ejemplo, dodecibencenosulfonato, lignosulfonato de sodio, calcio y amonio, butilnaftalenosulfonato y una mezcla de las sales sódicas de ácido diisopropil- y triisopropil-naftalenosulfónico. Agentes adecuados del tipo no iónico incluyen, por ejemplo, los productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes grasos, tales como alcohol oleílico y alcohol cetílico, o con alquifenoles tales como octilfenol, nonilfenol y octilcresol. Otros agentes no iónicos son los ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga y anhídridos de hexitol, por ejemplo, monolaurato de sorbitol; los productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno y las lecitinas.

Las composiciones a emplear en forma de soluciones, dispersiones o emulsiones acuosas, se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del ingrediente activo, siendo diluido el concentrado con agua antes de su empleo. Normalmente, se requiere que estos concentrados soporten un almacenamiento durante largos periodos, tras lo cual deben ser capaces de diluirse con agua al objeto de formar preparados acuosos que permanezcan homogéneos durante un tiempo suficiente para que puedan aplicarse por los equipos convencionales de pulverización. En general, los concentrados pueden contener convenientemente de 10 a 85 % y con preferencia de 25 a 60 % en peso de ingrediente activo. Los preparados diluidos, listos para su empleo, pueden contener diversas cantidades del ingrediente activo, en función de la finalidad para la cual han de utilizarse; sin embargo, los preparados diluidos adecuados para muchas finalidades contienen entre 0,01 y 10 % y preferiblemente entre 0,1 y 1 % en peso del ingrediente activo.

En otro aspecto, el procedimiento de esta invención para preparar los compuestos de fórmula

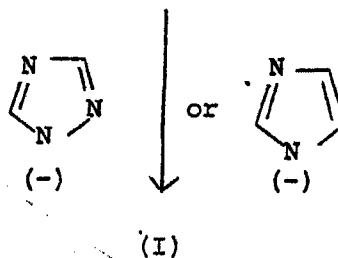
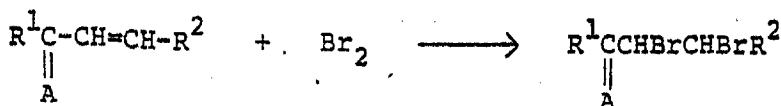


(I)

en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, A y X se definen como anteriormente, se ofrece a continuación en el esquema A.

5

Esquema A



En el esquema A, una cetona (II) adecuadamente sustituida se trata con bromo para dar el compuesto dibromo (III). Este compuesto dibromo se hace reaccionar entonces con el anión de 1,2,4-triazol o imidazol, para dar el compuesto requerido (I). El anión de 1,2,4-triazol o imidazol se obtiene tratando el triazol o imidazol con una base en un disolvente adecuado. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen disolventes apróticos, por ejemplo, hidrocarburos y éteres y en particular dimetilformamida. Convenientemente la base usada para formar el anión es un hidruro de metal alcalino, por ejemplo, hidruro sódico. La formación del anión por tratamiento con la base se efectua preferiblemente a temperatura ambiente o inferior. La mezcla de reacción conteniendo al anión puede usarse convenientemente

10

15

20

5 temente de forma directa en la ulterior reacción. La ulterior  
reacción con la cetona alfa,beta-dihalogenada se efectua  
preferiblemente a una mayor temperatura, por ejemplo, a  
100-120°C. El producto puede aislarse por métodos convenciona-  
les, por ejemplo, vertiendo la mezcla de reacción en agua,  
extractando con un disolvente orgánico, evaporando los extractos  
y purificando el residuo por métodos convencionales, por ejem-  
plo, mediante recristalización. El disolvente para la reacción  
con la dihalogenocetona puede ser convenientemente el empleado  
10 en la preparación del anión.

Las cetonas insaturadas requeridas como materiales  
de partida son compuestos conocidos o bien pueden prepararse  
por procedimientos ya conocidos. Los compuestos en donde A re-  
presenta azufre, pueden obtenerse haciendo reaccionar com-  
puestos en donde A es oxígeno con pentasulfuro de fósforo,  
15 según procesos conocidos.

Si se desea, los compuestos obtenidos según la in-  
vención pueden aplicarse en mezcla con otros herbicidas para inhi-  
bir el crecimiento de plantas indeseadas.

20 La invención se ilustra por los siguientes ejem-  
plos, en los cuales todas las partes son en peso y todas las  
temperaturas se indican en grados centígrados, salvo que se  
diga lo contrario.

Los ejemplos 1 a 5 ilustran la preparación de los  
25 1 a 5 de la Tabla 1. Los restantes compuestos de la Tabla 1  
se preparan por métodos análogos a los descritos en los ejem-  
plos 1 a 5.

#### EJEMPLO 1

30 Este ejemplo ilustra la preparación de 1(2-meto-  
xifenil)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-4-metoxi-4-metil-pent-1-en-3-

ona (compuesto No. 1 de la Tabla 1).

(a) Preparación de 1-(2-metoxifenil)-4-metoxi-4-metil-pent-1-en-3-ona.

5 Se añaden 12,76 g de 2-metil-2-metoxibutan-3-ona y 13,6 g de o-anisaldehído a una solución de metóxido sódico en metanol, preparada por adición de 2,53 g de sodio a 75 ml de metanol. La mezcla se agita y calienta bajo reflujo durante 1,5 horas.

10 La mezcla se diluye luego con 75 ml de agua y se extracta dos veces con éter. Los extractos etéreos se lavan tres veces con agua, se seca y se evapora. El aceite de color rojo claro que permanece se destila a 136-142°C/0,05 Torr para obtener el producto.

(b) Preparación del compuesto No. 1.

15 Se tratan 15 g del producto de (a) en 50 ml de tetracloruro de carbono, con, gota a gota, 4 ml de bromo en 10 ml de tetracloruro de tolueno a una temperatura comprendida entre -5 y + 5°C. La solución se evapora entonces. El aceite restante solidifica rápidamente y se recristaliza en hexano  
20 para dar el compuesto dibromo, P.f. 108-110°C.

25 Se añade una solución de 10 g de este compuesto dibromo en 15 ml de dimetilformamida a una solución preparada por adición de una solución de 5,2 g de 1,2,4-triazol en 15 ml de dimetilformamida, gota a gota, con agitación, a una suspensión de 3,6 g de hidruro sódico (como una dispersión al 50 % en aceite mineral, y lavada hasta estado libre de aceite con hexano) mientras se enfria en agua fría. La mezcla se calienta entonces a 100°C durante una hora, se vierte en agua y se  
30 extracta dos veces con éter. Los extractos etéreos se lavan

5 tres veces con agua, se seca y se evapora para dejar un aceite de color amarillo. Este aceite se purifica sobre una columna de gel de sílice empleando éter diisopropílico como eluyente. El producto (compuesto No. 1) tiene un punto de fusión de 50-70°C.

### EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de 1-(1-imidazolil)-1-(2-metoxifenil)-4-metoxi-4-metil-pent-1-en-3-ona.

10 Se añade gota a gota una solución de 2,8 g de imidazol en 7 ml de dimetilformamida seca a una suspensión de 1,92 g de hidruro sódico (en forma de una dispersión al 50 % en aceite mineral y lavada con hexano hasta estar libre de  
15 aceite) con agitación y enfriamiento. Se añaden entonces 5,4 g del compuesto dibromo del párrafo (b) del ejemplo 1 anterior en 7 ml de dimetilformamida y la mezcla se calienta durante una hora a 100°C y se vierte luego en agua. La mezcla se extracta dos veces con éter y los extractos etéremos se lavan  
20 tres veces con agua, se seca y se evapora. El aceite amarillo que permanece se purifica mediante paso a través de una columna de gel de sílice, empleando éter diisopropílico como eluyente. El producto (compuesto No. 2) tiene un punto de fusión de 86-94°C.

### EJEMPLO 3

25 Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto No. 3 de la tabla 1.

(a) Preparación de 4-acetoxi-1-(2-metoxifenil)-4-metilpent-1-en-3-ona.

Una mezcla de 5 g de 1-(2-metoxifenil)-4-hidroxi-

5 4-metil-pent-1-en-3-ona, 2,5 g de acetato de sodio y 7,5 ml de anhídrido acético, se calienta bajo reflujo durante una hora. El disolvente se separa y el residuo se recibe en un pequeño volumen de etanol. Tras reposar, se separan cristales amarillos del compuesto acetoxi que se recrystalizan en éter de petróleo (p.e. 40-60°C).

(b) Preparación de 4-acetoxi-1,2-dibromo-1-(2-metoxifenil)pentan-3-ona.

10 Se disuelven 2,6 g del producto de (a) en 50 ml de tetracloruro de carbono y la solución se enfría a -10°C. Se añaden en porciones 1,69 g de bromo en 20 ml de tetracloruro de carbono, manteniendo la temperatura en o por debajo de -10°C. La solución se calienta entonces a temperatura ambiente y se evapora para dar el compuesto dibromo como un aceite  
15 incoloro.

(c) Preparación del compuesto No. 3.

20 Se añaden gota a gota 1,93 g de 1,2,4-triazol en 20 ml de dimetilformamida seca a hidruro sódico (suspensión al 50 % en aceite mineral; 1,40 g; lavado con hexano hasta estar libre de aceite). La suspensión se agita durante 20 minutos a temperatura ambiente y se enfría a -20°C, mientras se añade una solución del compuesto dibromo (3,90 g) del párrafo (b) en dimetilformamida seca. Una vez que desaparece la efervescencia inicial, la solución naranja se calienta en un baño  
25 de vapor de agua durante 30 minutos. La mezcla se vierte entonces en agua y el aceite separado se extracta con éter. Los extractos se lavan con agua, se seca y se evapora. El residuo se purifica por cromatografía de capa fina preparativa para  
30 dar 4-acetoxi-1-(2-metoxifenil)-4-metil-1-(1,2,4-triazol-1-il)pent-1-en-3-ona (Compuesto No. 3 de la Tabla I) en forma de

agujas incoloras con un punto de fusión de 121°C.

EJEMPLO 4

5 Este ejemplo ilustra la preparación de 6-ciano-4-(2-cianoetil)-1-(2-metoxifenil)-4-metil-1-(1,2,4-triazol-1-il)hex-1-en-3-ona (compuesto No. 4 de la Tabla I).

(a) Preparación de 6-ciano-4-(2-cianoetil)-1-(2-metoxifenil)-4-metil-hex-1-en-3-ona.

10 Una suspensión de 17,8 g de 5-ciano-3-(2-cianoetil)-3-metil-pentán-2-ona y 15 g de 2-metoxibenzaldehído en 100 ml de etanol, se añade en porciones a una solución de 5,6 g de hidróxido potásico en 100 ml de agua, con agitación. La mezcla se agita durante 2,5 horas y el sólido se filtra, se lava con agua y se recristaliza en etanol para dar el derivado hex-1-en-3-ona en forma de agujas con un punto de fusión de 126°C.

15 (b) Preparación de 6-ciano-4(2-cianoetil)-1,2-dibromo-1-(2-metoxifenil)-4-metilhexan-3-ona.

20 El producto de (a) anterior (20 g) en 100 ml de cloroformo, se enfria a una temperatura de -5°C o menos, mientras se añade gota a gota 10,85 g de bromo. La solución se agita a temperatura ambiente durante 15 minutos y se evapora. El residuo se recristaliza en hexano para dar el compuesto dibromo en forma de agujas incoloras de punto de fusión 138°C.

(c) Preparación del compuesto No. 4 de la Tabla I.

25 Se añaden 3,63 g de 1,2,4-triazol en 10 ml de dimetilformamida seca, gota a gota, a una suspensión de hidruro sódico (2,52 g de hidruro sódico al 50 % en aceite mineral y lavado con hexano hasta estar libre de aceite) en 10 ml de dimetilformamida. La suspensión se agita durante 20 minutos y se enfria a una temperatura de -20°C o inferior mientras se

añade en porciones una solución de 8 g del compuesto dibromo de (b) anterior en 20 ml de dimetilformamida. La solución se calienta a 100°C durante una hora y se vierte luego en 200 ml de agua. El aceite separado se extrae con cloroformo. Los extractos clorofórmicos se lavan con agua, se seca y se evapora para dar un aceite de color naranja. El aceite se recibe en 20 ml de tolueno y la solución se añade a una solución de 2,3 g de ácido p-toluenosulfónico en 20 ml de tolueno y 5 ml de etanol. La mezcla se calienta en un baño de vapor de agua durante 30 minutos, se enfria y se diluye con hexano. El aceite separado se separa por decantación y se agita con 50 ml de agua, 5 ml de etanol y 5 gotas de solución concentrada de amoníaco durante 30 minutos. La mezcla se extrae con cloroformo y los extractos se lavan con agua, se secan y se evapora para dar el compuesto No. 4 en forma de un aceite de color naranja.

#### EJEMPLO 5

Este ejemplo describe la preparación de 1-(1,2,4-triazol-1-il)-1-(p-clorofenil)-4-hidroxi-4-metil-pent-1-en-3-ona (compuesto No. 5).

(a) Preparación de 1-fenil-4-hidroxi-4-metil-pent-1-en-3-ona.

Se mezclan entre sí, a 0°C, 28,1 g de p-clorobenzaldehído y 20,4 g de 3-hidroxi-3-metilbutan-2-ona. A 0°C, se añaden, en porciones, 11,2 g de hidróxido potásico en polvo. La mezcla se agita a 0°C durante una hora. Se añaden 100 ml de agua. El aceite separado solidifica y se lava con petróleo frío (2 x 100 ml) y se seca. La recristalización en petróleo/cloroformo proporciona el derivado pent-1-en-3-ona con un punto de fusión de 59-60°C.

(b) Preparación de 1-fenil-1,2-dibromo-4-hidroxi-4-metilpentan-3-ona.

5 Se agita en 100 ml de ácido acético, a 25°C, durante 2 horas, 9 g del producto de (a) y 14,1 g de perbromuro de hidrobromuro de piridinio, hasta que desaparece la coloración roja. Se añaden 100 ml de agua y el sólido incoloro separado se recoge, se lava con agua y se seca. La recristalización en petróleo/cloroformo proporciona el compuesto dibromo con un punto de fusión de 117-118°C.

10 (c) Preparación del compuesto No. 5.

Se suspenden 0,72 g de hidruro sódico en 50 ml de dimetilformamida seca. Se añaden en porciones 2,1 g de 1,2,4-triazol y la mezcla se agita hasta que se disuelve el triazol. Se añaden en porciones 5,76 g del producto de (b) con enfriamiento para mantener la temperatura en 25°C. Después de agitar durante 24 horas a temperatura ambiente, la solución se vierte en 100 ml de agua. La mezcla se extracta con 100 ml de cloroformo y el extracto se lava con agua (3 x 100 ml), se seca y se evapora para dar un aceite amarillo que se purifica mediante paso a través de una columna de gel de sílice, empleando una mezcla de volúmenes iguales de petróleo y acetato de etilo como disolvente. El producto (compuesto No. 5) se obtiene como un aceite amarillo que cristaliza lentamente a un sólido con un punto de fusión de 110-112°C.

25 EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra las propiedades herbicidas de los compuestos obtenidos según la invención. Cada compuesto es formulado para su ensayo mezclando una cantidad adecuada del mismo con 5 ml de una emulsión preparada por dilución de 160 ml de una solución que contiene 21,8 g por litro de

30

Span 80 y 78,2 g por litro de Tween 20 en metilciclohexanona, hasta 500 ml con agua. Span 80 es una marca registrada para un agente de superficie activa que comprende monolaurato de sorbitan. Tween 20 es una marca registrada para un agente de superficie activa que comprende un condensado de 20 proporciones molares de óxido de etileno con monooleato de sorbitan. La mezcla del compuesto y la emulsión se agitan con perlas de cristal y se diluye a 40 ml con agua.

La composición de pulverización así preparada se pulveriza sobre plantas jóvenes en macetas (ensayo post-brote) de las especies indicadas en la siguiente tabla III en una proporción equivalente a 1.000 litros por hectárea. El daño producido a las plantas se evalúa 14 días después de la pulverización, por comparación con plantas sin tratar, sobre una escala de 0 a 5, en donde 0 representa un daño del 0 al 20 % y 5 representa el 100 % de destrucción. En un ensayo para la actividad herbicida pre-brote, se colocan semillas de la especie a ensayar sobre la superficie de semilleros de fibra de tierra y se pulveriza con las composiciones a la proporción de 1.000 litros por hectárea. Las semillas se cubren entonces con más tierra. Tres semanas después de la pulverización se comparan las germinaciones de los semilleros pulverizados con las germinaciones de los semilleros de control sin pulverizar, evaluándose los daños sobre la misma escala de 0 a 5. Los resultados se ofrecen en la Tabla III siguiente:

TABLA III

COMPUES TO No.	A	B	PLANTAS DE ENSAYO																							
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab	Cv	Ot	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn
4	1.0	Pre	1	0	1	1	0	0	0	-	2	0	1	-	2	0	0	-	0	-	0	1	1	0	0	0
	5.0	Pre	2	1	1	3	0	0	0	-	2	2	1	-	2	1	0	-	0	-	0	1	4	1	0	0
	5.0	Post	0	2	2	0	0	0	0	3	2	2	0	2	0	2	1	2	0	0	0	0	3	0	0	0
1	1.0	Pre	3	3	4	4	4	4	4	3	3	-	2	3	3	4	-	4	5	4	4	5	4	5	5	
	5.0	Pre	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	5	4	4	4	5	4	4	5	
	5.0	Post	3	3	3	2	3	2	0	4	4	4	2	2	4	4	4	3	0	4	0	4	4	4	0	1
2	1.0	Pre	3	3	2	3	3	4	3	4	0	4	-	4	4	3	4	-	4	5	4	4	5	4	4	5
	5.0	Pre	3	3	4	4	5	4	5	4	3	4	-	2	4	4	4	-	5	5	4	4	5	4	4	4
	5.0	Post	3	2	3	2	2	3	3	4	1	4	2	3	4	4	4	4	0	4	3	4	4	4	1	2
3	1.0	Pre	1	1	3	2	2	4	3	-	2	3	0	-	3	0	3	-	4	-	2	1	4	2	0	3
	5.0	Pre	3	2	4	4	3	4	4	-	3	4	2	-	4	0	3	-	4	-	4	4	4	3	4	5
	5.0	Post	0	1	2	2	0	1	0	2	3	2	0	0	1	2	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0
5	5.0	Pre	0	0	3	1	2	0	0	0	2	0	-	0	1	0	0	-	0	-	0	0	1	0	0	-
	5.0	Post	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	2	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
6	1.0	Pre	4	3	3	2	4	4	4	4	1	4	3	4	3	-	3	-	4	4	4	4	5	3	2	2
	1.0	Post	3	2	2	0	2	2	3	2	3	1	2	1	3	2	2	1	1	4	2	3	3	2	2	1
	5.0	Pre	4	4	4	4	4	4	5	4	3	4	4	4	4	-	4	-	4	5	4	4	5	4	3	3
	5.0	Post	2	2	2	2	2	3	3	2	4	2	3	2	4	4	3	3	2	4	3	4	3	3	2	3
	0.05	Pre	3	1	1	0	0	3	2	-	0	3	-	2	2	0	0	-	0	4	4	3	4	2	0	0
	0.10	Pre	4	2	1	-	1	4	3	-	0	3	-	2	3	1	1	-	1	4	4	3	4	3	4	-
	0.20	Pre	4	3	3	0	3	4	4	-	1	4	-	3	4	2	3	-	4	5	4	4	5	4	4	3
7	1.0	Pre	4	2	0	1	2	4	4	4	3	4	1	3	4	-	2	-	4	4	4	4	5	4	0	0
	5.0	Pre	4	3	1	3	3	4	5	4	3	4	3	3	4	-	3	-	4	4	4	4	5	4	2	0
	5.0	Post	3	2	3	2	3	4	2	2	3	3	3	2	3	4	4	2	3	4	3	3	4	3	2	2
	0.2	Pre	4	2	0	0	0	3	3	-	0	4	-	2	2	1	0	-	4	4	4	3	4	4	1	3
	0.4	Pre	4	3	1	-	2	4	4	-	3	4	-	3	2	2	2	-	4	5	4	4	5	4	5	5
	0.8	Pre	4	3	2	0	3	4	4	-	3	4	-	2	3	3	3	-	4	5	4	4	5	4	4	4
8	1.0	Pre	4	3	2	3	4	4	5	4	3	4	3	3	4	-	3	-	4	4	4	4	5	4	4	5
	5.0	Pre	4	3	3	4	4	4	5	4	3	4	3	4	4	-	4	-	4	4	4	4	5	4	5	5
	5.0	Post	3	2	3	3	3	4	3	2	3	2	3	2	3	3	4	0	3	4	3	3	4	4	2	3
	0.05	Pre	3	0	0	0	0	2	3	-	0	2	-	0	1	0	2	-	0	4	3	3	4	0	2	4

TABLA III (continuación)

COMPUTO No.	A	B	PLANTAS DE ENSAYO																							
			Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab	Cv	Ot	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn
8	0.1	Pre	4	0	2	2	2	3	3	-	2	3	-	1	2	1	1	-	2	4	4	3	4	2	2	3
	0.2	Pre	4	0	3	2	3	4	4	-	2	4	-	3	4	3	3	-	3	5	4	4	5	4	5	5
9	1.0	Pre	3	1	1	1	0	4	4	3	0	4	1	3	3	0	2	-	3	4	4	4	4	3	1	0
	5.0	Pre	3	3	1	2	2	4	5	4	0	4	3	3	4	3	3	-	4	4	4	4	5	4	2	3
10	1.0	Pre	3	3	3	4	4	4	5	3	3	4	-	4	4	-	3	-	4	4	4	4	4	4	3	5
	5.0	Pre	3	3	4	4	4	4	5	4	3	4	-	4	4	-	3	-	5	4	4	4	5	4	4	5
	5.0	Post	2	2	3	4	3	3	3	4	4	3	3	4	4	4	3	2	2	3	3	4	4	2	2	3
11	1.0	Pre	4	4	4	4	4	5	5	4	4	4	4	4	4	4	4	-	5	4	5	4	5	4	5	5
	5.0	Pre	4	4	4	4	5	5	5	4	4	4	4	4	4	5	4	-	5	4	5	4	5	4	5	5
	5.0	Post	2	2	3	4	2	3	3	4	4	2	3	3	2	4	2	2	2	4	3	3	3	3	1	3
	0.1	Pre	3	3	2	2	2	4	3	3	1	4	-	2	3	-	2	-	3	4	4	4	4	0	1	0
	0.5	Pre	4	3	3	4	4	4	4	4	3	4	-	3	4	-	3	-	4	5	4	4	5	4	4	3
	0.05	Pre	4	3	1	1	0	4	2	-	0	2	-	2	3	2	1	-	0	5	4	4	4	2	3	2
12	1.0	Pre	4	4	4	4	4	4	5	4	3	-	-	4	4	-	4	-	4	5	5	4	5	4	4	4
	5.0	Pre	4	4	4	4	4	5	5	4	3	-	-	4	4	-	4	-	5	5	5	5	5	4	4	4
12	5.0	Post	3	3	4	3	3	4	3	4	4	4	4	4	4	-	2	3	3	4	2	4	4	4	4	3
	0.05	Post	3	2	2	0	1	3	3	-	-	2	-	2	2	0	0	-	1	4	4	3	4	1	2	3
13	0.1	Pre	2	1	1	1	0	3	3	3	-	2	-	-	1	0	0	-	1	4	3	3	4	0	0	-
	0.2	Pre	3	2	0	0	0	4	4	3	0	2	-	-	2	0	0	-	3	4	4	4	4	3	2	0
	0.4	Pre	3	3	2	1	1	4	4	3	2	2	-	-	3	1	2	-	4	4	4	4	4	4	2	-
	1.0	Post	2	1	1	3	3	4	3	2	2	4	2	4	4	4	4	2	2	5	3	4	4	4	1	1

A. Indica proporción de aplicación en Kg por hectárea

B. Indica aplicación pre- ó post-brote.

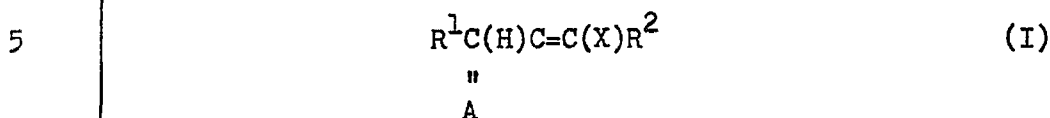
Nombres de las plantas de ensayo en la Tabla III

	Sb	remolacha
	Rp	colza
	Ct	algodón
5	Sy	soja
	Mz	maiz
	Ww	trigo de invierno
	Rc	arroz
	Sn	<u>Senecio vulgaris</u>
10	Ip	<u>Ipomoea purpurea</u>
	Am	<u>Amaranthus retroflexus</u>
	Pi	<u>Polygonum aviculare</u>
	Ca	<u>Chenopodium album</u>
	Fo	<u>Portulaca oleracea</u>
15	Ab	<u>Abutilon theophrastii</u>
	Xs	<u>Xanthium spinosa</u>
	Cv	<u>Convolvulus arvensis</u>
	Ot	Avenas cultivadas y avenas silvestres. Las primeras se usan en el ensayo pre-brote y las segundas en el ensayo post-brote.
20	Dg	<u>Digitaria sanguinalis</u>
	Fu	<u>Poa annua</u>
	St	<u>Setaria viridis</u>
	Ec	<u>Echinochloa crus-galli</u>
	Sh	<u>Sorghum halepense</u>
25	Ag	<u>Agropyron repens</u>
	Cn	<u>Cyperus rotundus</u>

30                    Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de beta-triazolil(-imidazolil)cetaonas alfa, beta insaturadas de efecto herbicida, de fórmula (I):



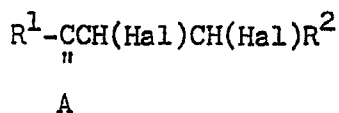
en la que A es un átomo de oxígeno o azufre; X es un radical 1-(1,2,4-triazolilo) o un radical 1-imidazolilo; R<sup>1</sup> es un radical alifático o cicloalifático sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes: fluor, cloro, bromo, yodo, alcoxi, hidroxilo, alcoxicarbonilo, acilamido, mono- ó dialquilamino, fenilo o mono- ó dialquilsulfonamido; y R<sup>2</sup> es un radical fenilo o naftilo portando opcionalmente uno o mas de los siguientes sustituyentes: fluor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o más radicales alcoxi o átomos de fluor, cloro, bromo o yodo; hidroxilo, alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono opcionalmente sustituido por uno o mas radicales fenilo o alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono; alquenilo o alquinoxilo de hasta 6 átomos de carbono, metilendioxi o etilendioxi portando opcionalmente uno o más sustituyentes alquilo en la mitad metileno o etileno; alquiltio de 1 a 6 átomos de carbono, fenilo, fenoxi, amino, mono- ó di-alquilamino; acilamino, carboxi, carbamoilo, mono- o di-alquilcarbamoilo, sulfamoilo, o mono- ó di-alquilsulfamoilo, y sales de adición de ácido o complejos metálicos de los mismos; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula

10

15

20

25





Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17/160. 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. GÓMEZ ACEBO Y FOMBO  
p. p. Firmador: Alejandro Calle López