

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES

11	NUMERO
21	470206
22	FECHA DE PRESENTACION
	1-Marzo-1.979

10 A1

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

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
78/06577	2-3-78	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D207/26/A01N9/22	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE PIRROLIDINONA-2"

71 SOLICITANTE (ES)

PHILAGRO (PH 478 ETR)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

14-20, rue Pierre Baizet, Lyon 9<sup>e</sup>, Francia

72 INVENTOR (ES)

Claude Clapot, Daniel Renaud y Guy Borrod

73 TITULAR (ES)

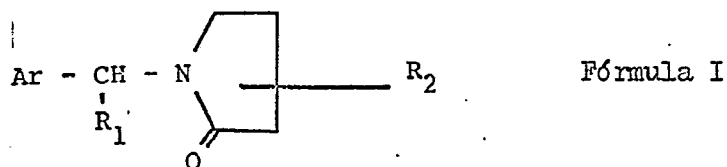
74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.989)

MCS/.

1 La invención se refiere a nuevos derivados de pirrolidinona-2, su preparación y composiciones herbicidas que los contienen.

5 Los compuestos según la invención responden a la fórmula general:



10 donde:

Ar representa:

15 . un radical fenilo eventualmente sustituido con 1 a 2 sustituyentes, idénticos o diferentes, elegidos entre átomos de halógenos, radicales alcohilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, alcohiloxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, alqueniloxi que contienen de 2 a 4 átomos de carbono, alquililoxi que contienen de 2 a 4 átomos de carbono, hidroxilo, nitro, trifluorometilo, monoalcoholcarbamóilo donde el resto alcohilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, dialcoholcarbamóilo donde cada uno de los restos alcohilo, idénticos o diferentes, comprende de 1 a 4 átomos de carbono, acilamino alifático que comprende de 2 a 5 átomos de carbono, o un radical Ar'-O- donde Ar' representa un radical fenilo eventualmente sustituido, o un radical heterocíclico con seis eslabones eventualmente sustituido,

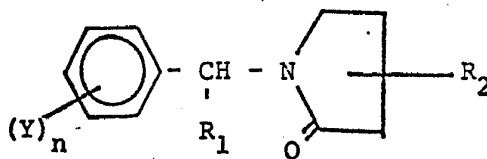
1 y que contiene como heteroátomo un átomo de oxígeno, azufre  
o nitrógeno.

5 . o un radical heterocíclico aromático, eventual-  
mente sustituido, que comprende de 5 a 6 eslabones y contie  
ne como heteroátomos de 1 a 2 átomos idénticos o diferentes,  
elegidos entre los átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre.

10  $R_1$  representa un radical alcoholo que contiene de  
1 a 4 átomos de carbono, cicloalcoholo que con  
tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o fenilo  
eventualmente sustituido,

$R_2$  representa un átomo de hidrógeno o el radical  
metilo.

15 La invención se refiere más particularmente a los  
derivados de bencil-1-pirrolidinona-2 que responden a la  
fórmula:



20

donde:

Y es un átomo o radical elegido entre átomos de  
halógeno, radicales alcoholo que contienen de  
1 a 4 átomos de carbono, alcoholoxi que contie-  
nen de 1 a 4 átomos de carbono, y el radical tri

25

24019

1 fluorometilo,

n es un número entero que pueda ser igual a 1 o 2, salvo en que cuando n es igual a 2 los sustituyentes Y pueden ser idénticos o diferentes,

5  $R_1$  representa un radical alcohol que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, o el radical fenilo,

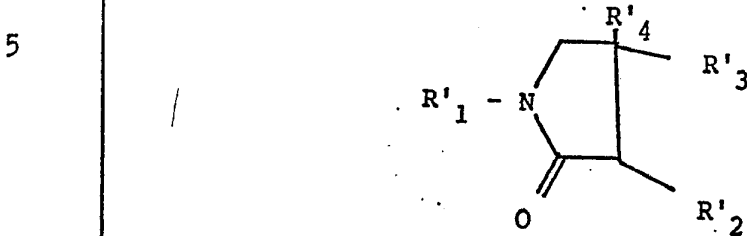
$R_2$  tiene el mismo significado que en la fórmula I.

10 Los compuestos según la fórmula I presentan todos, en posición  $\alpha$  del radical Ar, un átomo de carbono sustituido de manera asimétrica. Cada uno de estos compuestos, por tanto, existe en dos formas estereoisómeras antípoda ópticas, una de las cuales, indicada como D(+) en lo sucesivo, presenta la configuración D y un poder rotatorio dextrógiro, medido según las condiciones indicadas, y la otra, indicada como L(-), presenta la configuración L y un poder rotatorio levógiro. Las formas D(+) y L(-) de los compuestos según la fórmula I forman parte igualmente de la presente invención, así como las mezclas ópticamente activas o racémicas de esas formas D(+) y L(-). En lo que sigue, 15 los compuestos racémicos se designarán por la notación (D,L).

Diferentes derivados de pirrolidinona-2 han sido descritos ya en la bibliografía, algunos de los cuales en calidad de herbicidas.

25 Así, la patente alemana nº 1.262.277 describe

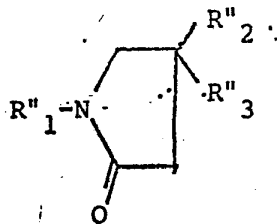
1 compuestos utilizables como intermedios de síntesis para la  
 2 preparación de productos farmacéuticos, colorantes e insecti-  
 3 cidas, que responden a la fórmula general:



10 donde R'1, R'2, R'3 y R'4 representan, cada uno, un átomo  
 de hidrógeno o un radical alcohilo, cicloalcohilo, aralco-  
 hilo o arilo que contienen como máximo 8 átomos de carbono.

15 Esta fórmula, muy vasta, engloba un número muy  
 grande de compuestos. Sin embargo, los ejemplos descritos  
 en esta patente alemana se refieren a compuestos para los  
 que R'1 representa un átomo de hidrógeno, o un radical me-  
 tilo, fenilo o p-tolilo, y que por tanto están fuera de la  
 fórmula general reivindicada en la presente solicitud de pa-  
 tente.

20 Por otra parte, la solicitud de patente alemana  
 1.925.198 reivindica compuestos herbicidas de fórmula:



1 donde R<sup>"</sup><sub>1</sub> representa un radical alcoholo eventualmente sus-  
tituido, alqueno, aralcoholo, alcoholencicloalcoholo, ci-  
cloalcoholo o alcoxialcoholo, R<sup>"</sup><sub>2</sub> un radical crotilo, buti-  
5 lo, isopentenilo o isopentilo, y R<sup>"</sup><sub>3</sub> tiene el mismo signi-  
ficado que R<sup>"</sup><sub>2</sub>, o representa un átomo de hidrógeno, o forma  
con R<sup>"</sup><sub>2</sub> un radical ciclohexilo.

Esta solicitud de patente se refiere principalmen-  
te a N-cicloalcoholpirrolidinonas-2, que son diferentes de  
los compuestos según la invención. Los únicos derivados de  
10 N-aralcoholo citados en esta solicitud de patente alemana  
son la N-bencilcrotil-3-pirrolidinona-2 y la N-bencilbutil-  
-3-pirrolidinona-2, que están fuera de la fórmula reivindi-  
cada en la presente solicitud de patente, y para los que la  
solicitud alemana no da ninguna ilustración de propiedades  
15 herbicidas.

Los trabajos efectuados por la solicitante han  
mostrado que en el caso de los derivados de bencil-1-pirro-  
lidinona-2, la presencia de un sustituyente alcoholo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>),  
en el átomo de carbono en posición α del radical bencilo,  
20 implica una mejora importante de la actividad herbicida, y  
que las (D,L)-(α-alcoholbencil)-1-pirrolidinona-2 según  
la invención presentan, por tanto, de manera general, una  
actividad herbicida netamente superior a la de los homólo-  
gos de bencil-1-pirrolidinona-2.

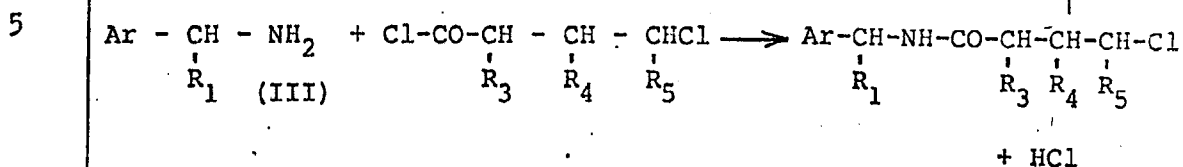
25

Los compuestos según la invención se obtienen se-

24019

1 según un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

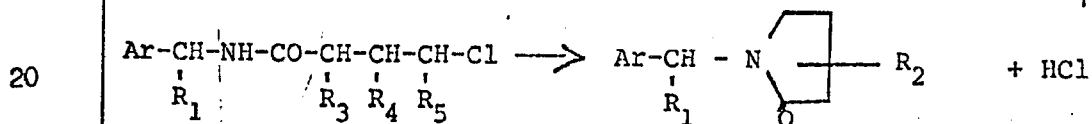
Etapla 1: acción de un cloruro de  $\gamma$ -cloroalcanoilo sobre una amina que responde a la fórmula III, según el esquema de reacción:



10 donde uno de los sustituyentes  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  representa un radical metilo o un átomo de hidrógeno, y los otros representan un átomo de hidrógeno.

15 La reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C, en medio hidroorgánico tal como una mezcla de agua/cloruro de metileno, en presencia de un aceptor de HCl constituido por una base mineral. De preferencia, se trabaja a una temperatura comprendida entre 0 y 25°C, en presencia de sosa.

Etapla 2: ciclización del compuesto resultante de la etapa precedente, según el esquema de reacción:



donde  $\text{Ar}$ ,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  tienen el mismo significado que antes, y  $\text{R}_2$  tiene el mismo significado que en la fórmula I.

25 La reacción se efectúa a una temperatura compren-

1 dida entre 30 y 100°C aproximadamente, en medio hidroorgá-  
nico tal como, por ejemplo, una mezcla de agua/cloruro de  
metileno, en presencia de un catalizador de transferencia  
de fase y de un aceptor de HCl, constituido por una base  
5 mineral en solución acuosa concentrada, por ejemplo sosa.

Como catalizador de transferencia de fase se pue-  
den utilizar catalizadores del tipo de amonio cuaternario,  
tales como los descritos en Rosz. Chem., 39, pág. 1223,  
1965. En la práctica se obtienen buenos resultados utili-  
zando como catalizador el cloruro de benciltrietilamonio.  
10

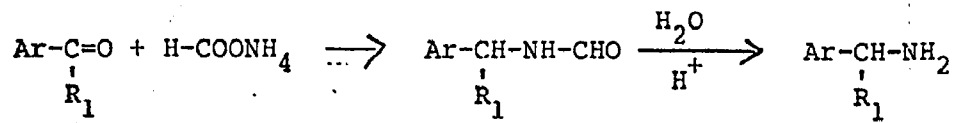
Para cada uno de los compuestos según la fórmula  
I, los isómeros D(+) ó L(-) se pueden preparar según el pro-  
cedimiento general descrito antes, partiendo, respectiva-  
mente, de una D(+) ó L(-)-amina que responda a la fórmula  
15 III, a su vez obtenida por desdoblamiento de la (D,L)-ami-  
na correspondiente, mediante ácidos L(-)-málico y D(+)-tar-  
tárico, según el método descrito en Org.Synth.Coll., volu-  
men 2, pág. 459 (edición francesa).

Las (D,L)-aminas según la fórmula III son, en su  
20 mayoría, conocidas por sí mismas. Se pueden preparar según  
uno u otro de los siguientes procedimientos A, B o C, co-  
nocidos por sí mismos:

#### Procedimiento A

Acción de formiato amónico sobre una cetona, se-  
25 guida por hidrólisis en medio ácido del producto obtenido,

1 según el esquema de reacción:

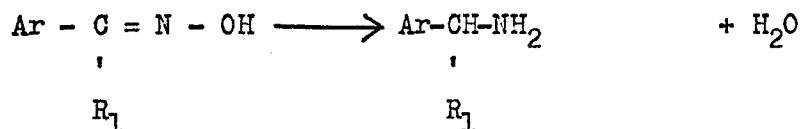


5 donde Ar y R<sub>1</sub> tienen el mismo significado que en la fórmula I.

Esta reacción, llamada de Leuckardt, está descrita en Org.React., tomo 5, pág. 301 (1962).

Procedimiento B

10 Reducción de una oxima según el esquema de reacción:

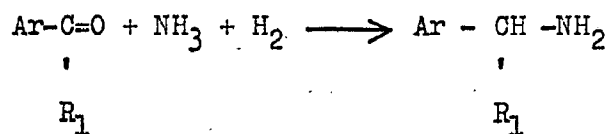


15 donde Ar y R<sub>1</sub> tienen el mismo significado que antes.

Como agente reductor se utiliza sodio en medio alcohólico (Acta Pharm.Suecica, 5, pág. 429 - 1968), o hidrógeno en presencia de níquel Raney (Bull.Soc.Chim.France (5), 4, pág. 1121, 1937).

20 Procedimiento C

Aminación y reducción de una cetona según el esquema de reacción:



25

24019

1 donde Ar y R<sub>1</sub> tienen el mismo significado que antes, traba-  
jando en presencia de níquel Raney, según el procedimiento  
descrito en Compt.Rend.Aca.Sci, 207, pág. 345 (1938).

5 Los ejemplos siguientes, descritos a título no li-  
mitativo, ilustran la preparación y las propiedades de los  
compuestos según la invención.

Ejemplo 1: Preparación de (D,L)-(metoxi-2'- $\alpha$ -me-  
tilbencil)-1-pirrolidinona-2 (compues-  
to nº 1)

10 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 2  
litros, agitado mecánicamente, provisto de un embudo de adi-  
ción de 250 ml, termómetro y refrigerante ascendente, se  
cargan 151 g (1 mol) de orto-metoxi- $\alpha$ -metilbencilamina, 400  
ml de cloruro de metileno, 1,1 moles de sosa en pastillas en  
15 500 ml de agua, y la mezcla se enfría en baño de hielo a  
aproximadamente 5°C, bajo agitación enérgica.

Luego se vierten gota a gota 145,5 g (1 mol) de  
cloruro de cloro-4-butirolilo al 97%, en solución en 100 ml  
de cloruro de metileno, y ello a tal velocidad que la tempe-  
20 ratura del matraz permanezca comprendida entre 5 y 10°C.

Terminada la adición, se mantienen los reactivos  
durante 15 minutos bajo agitación enérgica. La mezcla de  
reacción se transvasa luego a un embudo de decantación (2 li-  
tros), del que se recupera solo la fracción clorometiléni-  
ca.

25

24019

1 La solución clorometilénica antes obtenida se  
transvasa a un matraz de fondo redondo de tres bocas, de  
2 l, que contiene 11,4 g (0,05 moles) de cloruro de bencil-  
trietilamonio, en el que se añaden rápidamente 400 g de so-  
5 lución acuosa de sosa al 50% (5 moles). La mezcla se agita  
enérgicamente, y luego se calienta a reflujo (44°C) durante  
2 horas. Un control por cromatografía en fase vapor muestra  
que la reacción ha terminado. Tras enfriamiento en baño de  
agua, se añaden al matraz 400 ml de agua, lo que provoca la  
10 disolución del cloruro sódico y la decantación del sistema.

Tras decantación de la mezcla de reacción en un  
embudo de decantación, de 2 litros, se recupera la fase clo-  
rometilénica. La fase acuosa se somete a una extracción con  
200 ml de cloruro de metileno, y el extracto obtenido se une  
15 a la fase orgánica principal, que se lava luego con 200 ml  
de HCl N y después con 3 x 200 ml de agua.

Tras secado y luego evaporación del disolvente a  
sequedad, se obtienen 206 g de un producto bruto que se pu-  
rifica por destilación. Así se obtienen 196 g de (D,L)-(me-  
20 toxi-2'-metilbencil)-1-pirrolidinona-2, que tiene las ca-  
racterísticas siguientes:

Punto de ebullición (0,25 mm Hg): 125°C

$$n_D^{20} = 1,543$$

Análisis elemental

25

24019

1

	C%	H%	N%
Calculado	71,23	7,76	6,39
Hallado	71,61	7,96	6,15

El rendimiento es de 89,5%.

5

### Ejemplo 2

10

Trabajando según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, a partir de materias primas convenientes, se han preparado los compuestos nº 2 a 15, cuyas características fisicoquímicas figuran en la tabla siguiente. (En esta tabla, Eb significa punto de ebullición y F significa punto de fusión).

15

20

25

24019

1

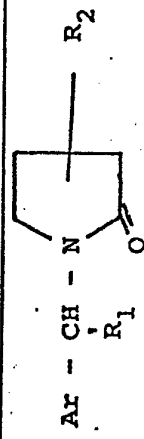
5

10

15

20

25  
24019



Nº del compuesto	Configuración	Ar	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Fórmula empírica	Constantes físicas	Rendimiento %	Análisis elemental	
								Calculado	Hallado
2	(D,L)		CH <sub>3</sub>	H	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,545	56,7	C% 76,19 H% 7,94 N% 7,41	74,42 7,97 7,18
3	(D,L)		CH <sub>3</sub>	H	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO	Eb: 125-126°C / 0,05 mm Hg	60,1	C% 64,43 H% 6,26 N% 6,26	64,31 6,24 6,12
4	(D,L)		CH <sub>3</sub>	H	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,556	63,9	C% 64,66 H% 6,26 N% 6,39	63,63 6,35 6,39
5	(D,L)		CH <sub>3</sub>	H	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> FNO	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,526	72,5	C% 69,56 H% 6,76 N% 6,76	69,21 6,98 6,92
6	(D,L)		CH <sub>3</sub>	H	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,540	62,1	C% 76,85 H% 8,37 N% 6,90	76,36 8,39 6,52
7	(D,L)		CH <sub>3</sub>	H	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,530 Eb: 122°C / 0,05 mmHg	76,2	C% 72,87 H% 8,50 N% 5,67	72,64 8,51 5,71
8	(D,L)		CH <sub>3</sub>	H	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO	<sup>20</sup> n <sub>D</sub> : 1,490 Eb: 108°C / 0,01 mmHg	77	C% 60,70 H% 5,45 N% 5,45	60,93 5,56 5,45

**POOR QUALITY**

1

5

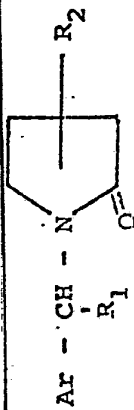
10

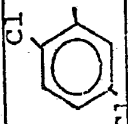



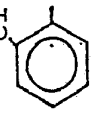
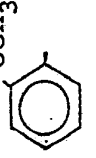

15

20

25

24019



No del compuesto	Configuración	Ar	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Fórmula empírica	Constantes físicas	Rendimiento %	Análisis elemental	
								Calculado	Hallado
9	(D,L)		CH <sub>3</sub>	H	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,568 Eb: 132°C/ 0,03 mmHg	64	C% H% N%	55,81 5,04 5,19
10	(D,L)		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,534	64	C% H% N%	76,85 8,37 6,90
11	(D,L)		-CH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,530	66	C% H% N%	77,42 8,76 6,45
12	(D,L)		-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,532 Eb: 110°C/ 0,015 mmHg	65,5	C% H% N%	76,85 8,37 6,90
13	(D,L)		-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> ClNO	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,646 Eb: 128°C/ 0,03 mmHg	72	C% H% N%	65,68 6,74 5,89
14	(D,L)		-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,536 Eb: 130-132°C/ 0,05 mmHg	49	C% H% N%	72,10 8,15 6,01
15	(D,L)		-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,537 Eb: 120°C/ 0,12 mmHg	49	C% H% N%	76,85 8,37 6,90

1

5

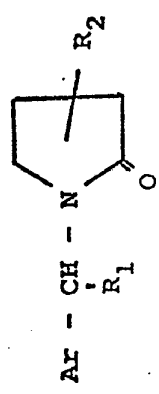
10



15

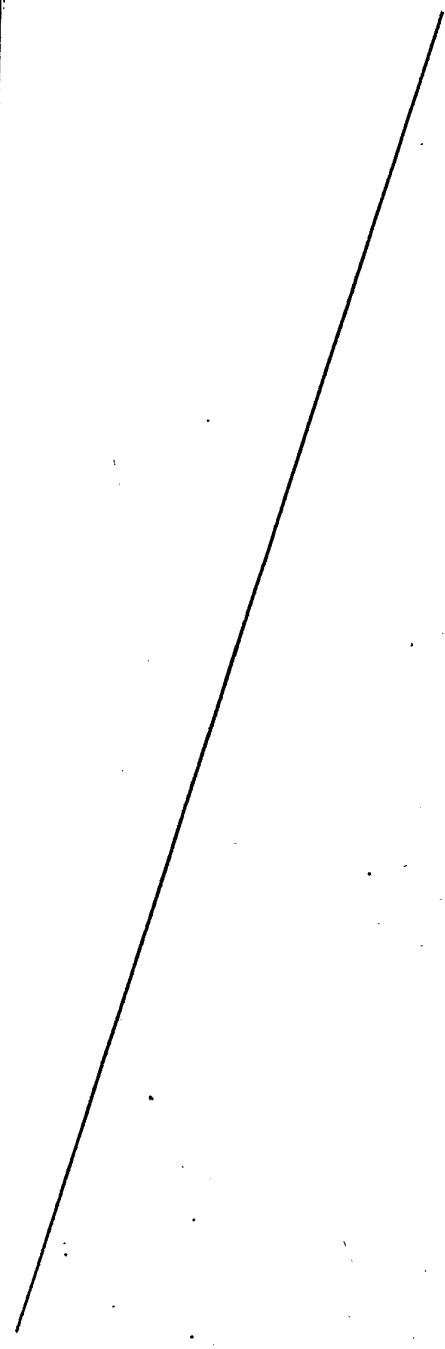
20

25

24019



Nº del compuesto	Configuración	Ar	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Fórmula empírica	Constantes físicas	Rendimiento %	Análisis elemental	
								Calculado	Hallado
16	(D,L)			H	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO	F = 135,4°C	70	C%	81,27
								H%	6,77
								N%	5,58
									81,25
									7,2
									5,59



1            Ejemplo 3: Preparación de D(+)-(metoxi-2'- $\alpha$ -metilbencil)-1-pirrolidinona-2 (compuesto 1A), isómero óptico D(+) del compuesto nº 1

5            Este compuesto 1A se prepara según el método descrito en el ejemplo 1, partiendo de cloruro de cloro-4-butilo y D(+)-o-metoxi- $\alpha$ -metilbencilamina, de poder rotatorio  $[\alpha]_D^{20} = +37^\circ$  (sin disolvente), obtenida a su vez por desdoblamiento de (D,L)-o-metoxi- $\alpha$ -metilbencilamina según el método descrito en Org.Synth.Coll, volumen 2, pág. 459, edición francesa.

10

Las características fisicoquímicas del compuesto 1A así obtenido son las siguientes:

$$[\alpha]_D^{20} = +90^\circ \text{ (c = 0,1, etanol anhidro)}$$

15            pureza óptica: 90%

$$n_D^{20}: 1,5492$$

Punto de ebullición: 120°C/0,05 mmHg

Análisis elemental

	C%	H%	N%
20            Calculado	71,23	7,76	6,39
Hallado	70,25	7,82	6,35

Ejemplo 4: Preparación de D(+)-( $\alpha$ -metilbencil)-1-pirrolidinona-2 (compuesto 2A), isómero D(+) del compuesto nº 2

25            Se trabaja como en el ejemplo precedente, reemplaza

1 zando la bencilamina utilizada en este ejemplo por D(+)- $\alpha$ -  
-metilbencilamina del comercio, de poder rotatorio:

$$[\alpha]_D^{20} = +39^\circ \text{ (sin disolvente)}$$

5 El compuesto 2A así obtenido presenta las caracte-  
rísticas siguientes:

$$[\alpha]_D^{20} = +19,5^\circ \text{ (c = 0,1, etanol anhidro)}$$

Punto de ebullición: 108°C/0,06 mm Hg

Análisis elemental

	C%	H%	N%
10 Calculado	76,19	7,94	7,41
Hallado	75,46	8,09	7,38

Ejemplo 5: actividad herbicida en muestras de cul-  
tivos y de adventicias

15 En tiestos de 9 x 9 x 9 cm, llenos de tierra agrí-  
cola ligera, se siembra un cierto número de granos determi-  
nado en función de la especie vegetal y del grosor del gra-  
no.

20 Luego se recubren los granos con una capa de tie-  
rra de aproximadamente 3 mm de espesor.

Tras humidificación de la tierra, los tiestos se  
tratan por pulverización de una cantidad de papilla por ties-  
to correspondiente a un volumen de 500 l/ha, y que contiene  
materia activa en la dosis considerada.

25

La papilla se prepara diluyendo con agua un concen-

24019

1 trado emulsificable que tiene la composición en peso siguiente:

	materia activa a ensayar	20%
5	agente emulgente: nonilfenol oxietileno con 17 óxidos de etileno	10%
	disolvente (xileno)	70%

a la dilución deseada, conteniendo la materia activa en la dosis considerada. Los ensayos se han efectuado para dosis de materia activa que van de 1 kg/ha a 8 kg/ha.

10 Los tiestos tratados se ponen luego en cubas destinadas a recibir el agua de riego, por subirrigación, y se mantienen durante 35 días a temperatura ambiente bajo 70% de humedad relativa.

15 Al cabo de 35 días se efectúa la determinación de la proporción de destrucción en relación a un testigo, tratado en las mismas condiciones con una dispersión de pulverización que no contiene la materia activa.

Las especies vegetales ensayadas, tanto de cultivo como adventicias, han sido las siguientes:

20 Adventicias

	Avena loca ( <u>Avena fatua</u> )	AL
	Digital ( <u>Digitaria sanguinalis</u> )	DI
	Panizo ( <u>Echinochloa crus-galli</u> )	PA
	Ray-grass ( <u>Lolium multiflorum</u> )	RA
25	Setaria ( <u>Setaria faberii</u> )	SE

1	Vulpino ( <u>Alopecurus myosuroides</u> )	VU
	<u>Cultivos</u>	
	Cacahuete ( <u>Arachis hypogea</u> )	CA
	Colza ( <u>Brassica napus</u> )	CZ
5	Algodón ( <u>Gossypium barbadense</u> )	AG
	Judía ( <u>Phaseolus vulgaris</u> )	JU
	Soja ( <u>Glycine max</u> )	SO
	Girasol ( <u>Helianthus annuus</u> )	GI
	Remolacha ( <u>Beta vulgaris</u> )	RE
10	Maíz ( <u>Zea mays</u> )	MA
	Trigo ( <u>Triticum sativum</u> )	TR

Los resultados observados, consignados en la siguiente tabla, se expresan como tanto por ciento de destrucción de las plantas tratadas, en relación a un testigo no tratado.

El número 100 indica que hay destrucción completa de la planta considerada.

20

25

24019

1

5

10

15

20

25

24019

Compuesto nº	Dosis kg/ha	Adventicias								Cultivos							
		AL	DI	PA	RA	SE	VU	CA	CZ	AG	JU	SO	GI	RE	MA	TR	
1	1	60	70	90	90	40	90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	2	80	100	100	95	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	30	
	4	100	100	100	100	100	100	30	20	50	80	10	30	0	80	90	
1A	1	80	90	100	90	50	100	15	0	0	-	0	0	0	30	0	
	4	100	100	100	100	100	100	60	30	40	-	30	0	15	90	80	
2	4	80	20	60	85	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	8	70	85	90	100	25	85	0	15	0	0	0	0	0	0	10	
2A	4	70	85	100	90	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
3	2	0	30	100	80	30	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	4	30	100	100	100	90	100	0	0	0	0	0	0	0	0	15	
4	8	30	95	100	100	80	80	0	25	0	0	10	0	0	0	30	
5	8	80	100	80	90	40	100	20	15	0	0	0	0	15	0	40	
9	8	50	95	100	100	95	100	0	0	10	0	0	0	10	0	20	

1

Ejemplo 6 - Ensayo comparativo

5

Este ensayo compara la actividad herbicida en adventicias, en muestras, a dosis de 1 y 2 kg/ha de los compuestos siguientes: (metoxi-2'-bencil)-1-pirrolidinona-2 (compuesto de comparación), (D,L)-(metoxi-2'- $\alpha$ -metilbencil)-1-pirrolidinona-2 (compuesto nº 1).

10

El método utilizado es el descrito en el ejemplo 5. Los resultados observados se indican en la siguiente tabla, en la que la nomenclatura utilizada es la misma que en el ejemplo 5.

15

	Dosis, kg/ha	AL	DI	PA	RA	SE	VU
compuesto de comparación	1	0	60	20	0	0	0
	2	0	85	80	50	30	60
compuesto nº 1	1	60	70	90	90	40	90
	2	80	100	100	95	100	100

20

Esta comparación muestra que, en el caso de los derivados de bencil-1-pirrolidinona-2, la presencia de un sustituyente metilo en el carbono en posición  $\alpha$  del radical bencilo implica una mejora muy importante de la actividad herbicida.

25

24019

Los resultados descritos en los ejemplos 5 y 6 muestran la buena actividad herbicida de los compuestos según la invención.

1 De manera general, sobre todo cuando se utilizan  
en muestras de cultivos y adventicias, los compuestos según  
la invención presentan buena actividad herbicida respecto  
a las adventicias gramíneas, y buena selectividad respecto  
5 a cultivos tales como maíz, remolacha, cacahuate, colza, al  
godón, judía, soja y girasol.

Se han obtenido excelentes resultados en el caso  
de la (D,L)-(metoxi-2- $\alpha$ -metilbencil)-1-pirrolidinona-2 (com-  
puesto 1) que, en muestra, a una dosis de 2 kg/ha, destruye  
10 completamente a la digital, panizo, setaria, vulpino, y pre-  
senta una actividad herbicida satisfactoria sobre la avena  
loca y el ray-grass, siendo sin embargo, a esta misma dosis,  
bien tolerada por la mayoría de los cultivos considerados.

Se han obtenido excelentes resultados, igualmen-  
15 te, en el caso del compuesto 1A, constituido en su mayor  
parte por el isómero D(+) de la (metoxi-2, $\alpha$ -metilbencil)-  
-1-pirrolidinona-2, y en pequeña proporción por el isómero  
L(-) de este mismo compuesto.

Para los tratamientos herbicidas mediante compues-  
20 tos según la invención, la dosis de materia activa a utili-  
zar puede variar de 0,5 a 10 kg/ha, según el compuesto uti-  
lizado, tipo de cultivo y naturaleza del suelo. De preferen-  
cia, esta dosis está comprendida entre 1 y 6 kg/ha.

Para su empleo en la práctica, los compuestos  
25 según la invención rara vez se utilizan solos. Lo más fre-

1       cuenta es que formen parte de composiciones que comprenden, en general, además de la materia activa según la invención, un soporte y/o un agente tensioactivo utilizables en agricultura, y compatibles con dicha materia activa.

5               En el sentido de la presente descripción, el término soporte designa una materia, orgánica o mineral, natural o sintética, con la que se asocia la materia activa para facilitar su aplicación a la planta, granos o suelo, o su transporte o manipulación. El soporte puede ser sólido  
10       (arcillas, silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras, abonos sólidos) o fluido (agua, alcoholes, cetonas, fracción de petróleo, hidrocarburos clorados, gases licuados).

15               El agente tensioactivo puede ser un agente emulgente, dispersante o humectante, pudiendo ser cada uno de ellos iónico o no iónico. Se pueden citar, por ejemplo, las sales de poliácidos acrílicos, ácidos ligninsulfónicos, condensados de óxido de etileno con alcoholes grasos, ácidos grasos o aminas grasas.

20               Las composiciones según la invención se pueden preparar en forma de polvos humectables, polvos para espolvorear, granulados, soluciones, concentrados emulsionables, emulsiones, concentrados en suspensión y aerosoles.

25               Los polvos humectables se preparan habitualmente de manera que contengan de 20 a 95% en peso de materia activa, y contienen habitualmente, además de un soporte só-

1 lido, de 0 a 5% en peso de agente humectante, de 3 a 10% en  
 peso de uno o varios estabilizadores y/u otros aditivos, co-  
 mo agentes de penetración, adhesivos o agentes antiapelmazan-  
 tes, colorantes, etc. A título de ejemplo, se presenta la  
 5 composición de un polvo humectable:

	- materia activa (compuesto nº 1)	50%
	- lignosulfonato cálcico (desfloculante)	5%
	- agente humectante aniónico	1%
	- sílice antiapelmazante	5%
10	- caolín (carga)	39%

Los granulados destinados a ser dispuestos sobre  
 el suelo, se preparan habitualmente de manera que tengan  
 dimensiones comprendidas entre 0,1 y 2 mm, y se pueden fa-  
 bricar por aglomeración o impregnación. En general, los gra-  
 15 nulados contendrán de 0,5 a 25% de materia activa y de 0 a  
 10% en peso de aditivos como estabilizadores, agentes de mo-  
 dificación para desprendimiento lento, adhesivos y disolven-  
 tes.

Los concentrados emulsionables aplicables por pul-  
 20 verización contienen habitualmente, además del disolvente y,  
 cuando es necesario, un codisolvente, de 10 a 50% en peso/vol-  
 umen de materia activa, de 2 a 20% en peso/volumen de adi-  
 tivos apropiados, como estabilizadores, agentes de penetra-  
 ción, inhibidores de corrosión y colorantes adhesivos.

25

A título de ejemplo, se presenta la composición

1 de un concentrado emulsionable, estando expresadas las cantidades en g/litro:

- |   |   |         |
|---|---|---------|
|   | - materia activa (compuesto nº 1)                                   | 400 g/l |
|   | - dodecibencenosulfonato alcalino                                   | 24 g/l  |
| 5 | - nonilfenol oxietilenado con 10 molé-<br>culas de óxido de etileno | 16 g/l  |
|   | - ciclohexanona   | 200 g/l |
|   | - disolvente aromático, c.s. para                                   | 1 litro |

Los concentrados en suspensión, igualmente aplicables por pulverización, se preparan de manera que se obtenga un producto fluido estable que no se pose, y contiene habitualmente de 10 a 75% en peso de materia activa, de 0,5 a 15% en peso de agentes tensioactivos, de 0,1 a 10% en peso de agentes tixotrópicos, de 0 a 10% en peso de aditivos apropiados, tales como contra la formación de espuma, inhibidores de corrosión, estabilizadores, agentes de penetración y adhesivos, y, como soporte, agua o un líquido orgánico en el que la materia activa sea sensiblemente insoluble: se pueden disolver en el soporte ciertas materias sólidas orgánicas, o sales minerales, para ayudar a impedir la sedimentación o como anticongelantes del agua.

15

20

Las dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo composiciones obtenidas diluyendo con agua un polvo humectable o un concentrado emulsionable según la invención, están comprendidas en el cuadro general de la presente invención.

25

1 Las emulsiones pueden ser del tipo agua en aceite o del tipo aceite en agua, y pueden tener una consistencia espesa, como la de una "mayonesa".

5 Las composiciones según la invención pueden contener otros ingredientes, por ejemplo coloides protectores, adhesivos o espesantes, agentes tixotrópicos, estabilizadores o secuestradores, así como otras materias activas conocidas con propiedades pesticidas, en particular insecticidas o fungicidas.

10

15

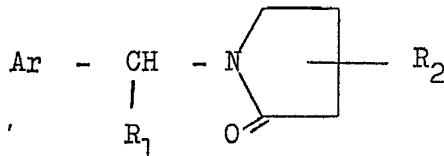
20

25  
24019

REIVINDICACIONES

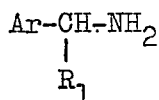
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para preparar derivados de pirrolidinona-2 que responden a la fórmula general:

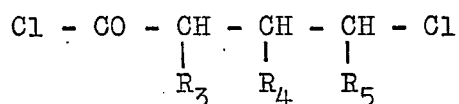


donde Ar representa un radical fenilo eventualmente sustituido con 1 a 2 sustituyentes, idénticos o diferentes, elegidos entre átomos de halógeno, radicales alcohilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, alquiloxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, alquinoxiloxi que contienen de 2 a 4 átomos de carbono, alquinoxiloxi que contienen de 2 a 4 átomos de carbono, hidroxilo, nitro o trifluorometilo; monoalcoholcarbamoilo donde el resto alcoholo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, dialcoholcarbamoilo donde cada uno de los restos alcoholo, idénticos o diferentes, comprende de 1 a 4 átomos de carbono, acilamino alifático que comprende de 2 a 5 átomos de carbono, o un radical -Ar'-O-, donde Ar' representa un radical fenilo eventualmente sustituido, o un radical heterocíclico con seis eslabones, eventualmente sustituido, y que contiene como heteroátomo

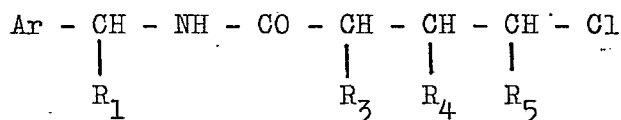
1 un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; o un radical hete-  
rocíclico aromático, eventualmente sustituido, que compren-  
de de 5 a 6 eslabones y que contiene como heteroátomos de  
1 a 2 átomos, idénticos o diferentes, elegidos entre los áto-  
5 mos de nitrógeno, oxígeno o azufre;  $R_1$  representa un radical  
alcohílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, cicloalco-  
hilo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, o fenilo even-  
tualmente sustituido;  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o  
el radical metilo; caracterizado porque, en una primera eta-  
10 pa, se hace reaccionar una amina de fórmula:



15 donde Ar y  $R_1$  tienen el significado antes indicado, con un  
cloruro de  $\gamma$ -cloroalcanoílo de fórmula:



20 donde uno de los sustituyentes  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  representa un  
átomo de hidrógeno o un radical metilo, y los otros un áto-  
mo de hidrógeno, para dar un compuesto de fórmula:



25 donde Ar,  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen el mismo significado que antes,  
y porque, en una segunda etapa, se cicliza el compuesto re-

sultante de la etapa precedente.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque la primera etapa se efectúa en me-  
dio hidroorgánico, en presencia de una base mineral, a una  
5 temperatura comprendida entre 0 y 50°C.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque la segunda etapa se efectúa en me-  
dio hidroorgánico, a una temperatura comprendida entre 30  
y 100°C, en presencia de una base mineral y de un cataliza-  
10 dor de transferencia de fase.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación  
3ª, caracterizado porque el catalizador de transferencia de  
fase es el cloruro de benciltrietilamonio.

5ª.- Procedimiento para preparar derivados  
15 de pirrolidinona-2.

Tal y como se ha descrito en la memoria que  
antece y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas es-  
critas a máquina, por una sola cara.

20

Madrid, 01.MAR.1979

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Per Poder

25