

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

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

11	NUMERO	481.057
22	FECHA DE PRESENTACION	30-5-79

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
31	NUMERO				
	NO-228		31-5-78		Hungria

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07 D263/56; A01N 9/22, 9/24		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION PROTECTORA DE PLAMTAS QUE COMPRENDE COMO ANTIDOTO UN DERIVADO DE 1,4-OXAZA-3PIRO HIDROCARBURO".

71	SOLICITANTE (S)	(26169-803 MK/NK)
	ESSZAKMAGYARORSZÁGI VEGYIMŰVEK	

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Sajóbáony, 3792 Hungria

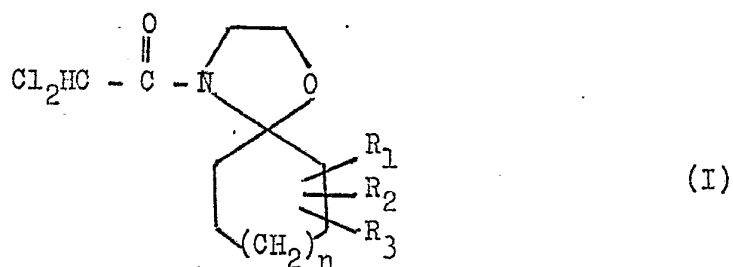
72	INVENTOR (ES)
	Dr. György MATOLCSY, Edit Bezerédi de FUSTCS, Dr. Antal GINESI, Dr. Barna BORDÁS, Măgdolna Kálmán de KOVÁCS y Márton TUSKE

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	(P.- 72.125)
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

lfg

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición protectora de plantas. Más particularmente, esta invención se refiere a la preparación de una composición protectora de plantas que comprende como antídoto un nuevo derivado de 1,4-oxaza-spiro-hidrocarburo de la fórmula general I:



donde

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan independientemente hidrógeno o alcoholo inferior, con la condición de que al menos uno de ellos es alcoholo, y

$n$  es 0 ó 1,

y opcionalmente uno o más herbicidas, en mezcla con uno o más vehículos sólidos y/o líquidos, y opcionalmente agentes tensioactivos.

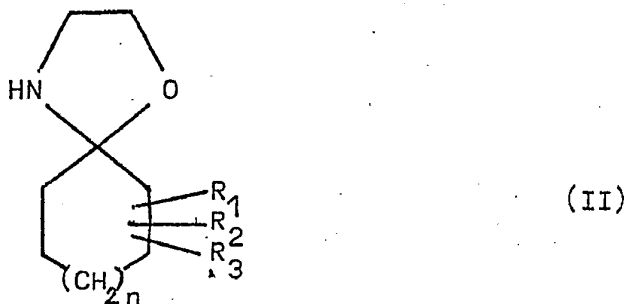
Los nuevos derivados de 1,4-oxaza-spirohidrocarburos de fórmula general I y un nuevo procedimiento para su preparación están también comprendidos en el objeto de la invención.

Es bien sabido que ciertos herbicidas, además de su efecto de matar las malezas, perjudican el desarrollo de plantas cultivadas y pueden causar daños graves. Algunos herbicidas, por ejemplo, inhiben el desarrollo de plantas cultivadas, causan anomalías en el crecimiento o disminuyen la cosecha. La selectividad de los herbicidas, es decir la tolerancia de las plantas cultivadas, se aumenta

generalmente usando composiciones herbicidas que contienen dos o más ingredientes activos, o usando los llamados antídotos, en las composiciones herbicidas o al mismo tiempo que ellas. Se describen antídotos útiles, por ejemplo, en la solicitud de patente Alemana publicada (DOS) número 2.218.097.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que los nuevos derivados de 1,4-oxaza-spirohidrocarburos de fórmula general I, donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $n$  tienen los significados definidos anteriormente, disminuyen considerablemente o incluso eliminan los daños no deseados causados por los herbicidas en las plantas cultivadas. Dichos antídotos son especialmente eficaces en combinación con herbicidas del tipo de tiolcarbamato, aumentando así su selectividad.

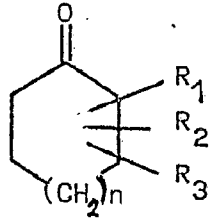
Los nuevos derivados de 1,4-oxaza-spirohidrocarburos de fórmula general I, en los que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $n$  son como se han definido antes, pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula general II



donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $n$  tienen los significados definidos antes, con cloruro de dicloroacetilo, en presencia de un agente fijador de ácido, preferiblemente trietilamina.

Los compuestos de fórmula general II pueden obtenerse haciendo reaccionar una cicloalcanona de fórmula

general III



(III)

5

donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $n$  son como se han dado antes, con etanolamina. [J.A.C.S. 75, 358, (1953)].

10

Las composiciones protectoras de plantas según la invención pueden aplicarse al o mezclarse en el suelo de un modo conocido per se. También es posible un tratamiento directo de las plantas o impregnación de las semillas. Los antidotos de la fórmula general I, o bien se formulan juntos con el (los) herbicida(s), o se emplean en forma de formulaciones separadas antes de, después de, o simultáneamente con tratamiento con el (los) herbicida(s).

15

20

Como ya se ha dicho, los antidotos según la invención se usan preferiblemente para disminuir el indeseable efecto de los derivados de tiolcarbamato herbicidas. De este modo también pueden usarse con seguridad los herbicidas de tipo tiolcarbamato para los que las dosis eficaces y fototóxicas están muy próximas o incluso se solapan. Sin embargo, no debe olvidarse que la actividad de los herbicidas está fuertemente influida por factores tales como la composición del suelo, condiciones atmosféricas, etc.

25

Los antidotos según la invención pueden usarse en forma de composiciones que contienen dos o más ingredientes activos herbicidas. Uno de dichos herbicidas es preferiblemente un derivado de tiolcarbamato.

30

Si el antidoto se usa en combinación con uno o

más herbicidas, se aplica preferiblemente del modo ya conocido para los herbicidas sólo en forma de formulaciones adecuadas listas para uso.

5 La cantidad de antídoto puede variar en un amplio intervalo dependiendo de las malezas a combatir, de las plantas cultivadas, el (los) herbicida(s) usado(s), y el efecto deseado. Generalmente se usa en una cantidad de 0,001 a 50 partes en peso, preferiblemente 0,1 a 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del herbicida.

10 Si se usan compuestos de fórmula general I en composiciones protectoras de plantas, en combinación con ingredientes activos herbicidas, la concentración de ingrediente activo total está entre 0,1 a y 95%.

15 Si se usan compuestos de fórmula general I en forma de composiciones separadas, dichas composiciones contienen generalmente 0,1 a 95% en peso, preferiblemente 0,5 a 70% en peso de antídoto.

20 Un ejemplo representativo preferido de los compuestos de fórmula general I es el N-(dicloroacetil)-6,6,8-trimetil-1,4-oxaza-spiro[4,4]nonano.

25 Las composiciones según la invención contienen, además de los ingredientes activos, uno o más vehículos sólidos o líquidos convencionales, o diluyentes, y opcionalmente agentes tensioactivos, tales como agentes dispersantes o emulsionantes.

Como vehículo o diluyente sólido pueden usarse, por ejemplo, talco, gel de sílice, silicatos de aluminio, fosfato tricálcico, caolín y bentonita.

30 Son ejemplos típicos de vehículos o diluyentes líquidos los hidrocarburos y sus derivados, tales como to-

lueno, xileno, acetofenona, disolventes polares, y aceites minerales, vegetales o animales.

Los agentes tensioactivos pueden tener carácter iónico o aniónico. Como agente tensioactivo pueden emplearse por ejemplo los productos de condensación de óxido de etileno con nonil- u octilfenona, sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ésteres sulfónicos y derivados de ácido sulfónico, y sales de ácido ligninsulfónico.

La aplicación de las composiciones según la invención puede efectuarse por pulverización, rociado, espolvoreado, etc, en forma de formulaciones adecuadas, tales como mezclas en depósito, disoluciones, suspensiones, emulsiones, polvos humectables, polvos finos, polvos gruesos, gránulos. Se prefiere partir de disoluciones concentradas, que pueden diluirse en el lugar de aplicación hasta la concentración deseada, o pueden mezclarse con formulaciones separadas de los herbicidas.

Se ilustran más detalles de la invención por medio del Ejemplo siguiente y el ensayo biológico, con los que no se pretende limitar el objeto de la invención en modo alguno.

Ejemplo 1.

N-(dicloroacetil)-6,6,8-trimetil-1,4-oxaza-spiro[4,4]nonano.

A una mezcla de 80 ml de benceno y 12,61 g (0,1 moles) de 2,2,4-trimetilciclopentanona se le añaden 6,21 g (0,1 moles) de etanolamina, y la mezcla de reacción se hierve durante 3,5 horas, eliminando continuamente el agua formada. A la disolución en benceno de N-(dicloroacetil)-

7,7,9-trimetil-1,4-oxaza-spiro[4,5]decano obtenida se le añaden 10,12 g (0,1 moles) de trietilamina a una temperatura que no excede de 15°C., y después se añaden en porciones 14,74 g (0,1 moles) de cloruro de dicloroacético con agitación, a una temperatura de 0°C a 15°C. La reacción es fuertemente exotérmica, y por lo tanto se requiere un enfriamiento eficaz para mantener la temperatura en el intervalo deseado. La mezcla de reacción se agita después a temperatura ambiente durante 0,5 horas, tras lo cual la sal precipitada se disuelve añadiendo agua. La fase de benceno se separa, se lava con disolución acuosa de bicarbonato de sodio y después con agua, y después se seca sobre sulfato de sodio anhidro. La disolución en benceno se filtra y se lava con una pequeña porción de benceno. Separando el disolvente por destilación se obtienen 20,4 g (72,9%) del compuesto nominal buscado en forma de un líquido amarillo;  $n_D^{20} = 1,4892$ .

#### Ensayos biológicos

Macetas de 30 x 40 x 10 cm se llenan con arena de cuarzo exenta de materiales orgánicos. La superficie de la tierra se rocía con una composición herbicida que contiene tiolcarbamato de 3-etildipropilo en una cantidad de 10 kg de ingrediente activo/ha, y simultáneamente con una composición de antídoto que contiene N-(dicloroacetyl)-6,6,8-trimetil-1,4-oxaza-spiro[4,4]nonano en una cantidad de 0,1, 1, 2, 5 y 10 kg respectivamente de ingrediente activo/ha. La tierra se mezcla a fondo después y las plantas cultivadas y las malezas a ensayar se siembran en la tierra tratada como se ha descrito antes.

Con fines de comparación se usan plantas testigo

sin tratar y plantas tratadas con 10 kg/ha del herbicida tiolcarbamato de S-etildipropilo sólo y en mezcla con 1 kg/ha de N,N-dialil-dicloroacetamida (antídoto conocido), respectivamente.

5 Las macetas se mantienen en un invernadero, a 21°C a 32°C y se riegan con agua a voluntad.

Los resultados se evaluaron a las 3 a 6 semanas después del tratamiento, para determinar la selectividad y la fitotoxicidad.

10 Se ensayaron las plantas siguientes: Zea mays, Avena sativa, Papaver somniferum, Trifolium pratense, Sinapis alba, Panicum capillars, Setaria viridis, Echinochloa crusgalli.

15 Los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente.

Por los datos puede verse claramente que el N-(dicloroacetil)-6,6,8-trimetil-1,4-oxaza-spiro[4,4]nonano tiene un efecto antídoto satisfactorio ya a una dosis de 0,1 kg por ha, es decir en una cantidad de 1% con respecto al peso del herbicida; es decir, a esta dosis protege las plantas de cultivo sin disminuir el efecto herbicida del ingrediente activo. Sólo se consigue el mismo efecto con 1 kg/ha del antídoto conocido ensayado, es decir con una cantidad del 10% con respecto al herbicida usado en la combinación.

25 En la tabla que sigue:

A = una mezcla 10:1 de tiolcarbamato de S-etil-dipropilo y N,N-dialil-dicloroacetamida;

B = Tiocarbamato de S-etil-dipropilo;

30 C = N-(dicloroacetil)-6,6,8-trimetil-1,4-oxaza-

spiro[4,4]nonano.

Ejemplo 2

N-(dicloroacetil)-7,7,9-trimetil-1,4-oxaza-spiro[4,5]decano.

5 A una mezcla de 80 ml de benceno y 14,01 g (0,1 moles) de 3,3,5-trimetilciclohexanona se le añaden 6,21 g (0,1 moles) de etanolamina, y la mezcla de reacción se hierve durante 4,5 horas, eliminando continuamente el agua formada. A una disolución en benceno del 7,7,9-trimetil-1,4-oxaza-spiro[4,5]decano obtenido se le añaden 10,12 g (0,1 moles) de trietilamina a una temperatura de no más de 15°C, y después se añaden en porciones 14,74 g (0,1 moles) de cloruro de dicloroacetilo con agitación, a una temperatura de 0°C a 15°C. La mezcla de reacción se agita después a temperatura ambiente durante 0,5 horas, tras lo que la sal precipitada se disuelve añadiendo agua. La fase de benceno se separa, se lava con disolución acuosa de bicarbonato de sodio, y después se seca sobre sulfato de sodio anhidro. La disolución en benceno se filtra. Separando el disolvente por destilación y enfriando la disolución se obtienen 22,4 g (76,2%) del compuesto nominal buscado. P. de f. : 121-123°C.

Los ensayos biológicos se efectuaron como se ha descrito en el ejemplo 1.

25 Los resultados obtenidos se muestran en la tabla.

En ella:

D = N-(dicloroacetil)-7,7,9-trimetil-1,4-oxaza-spiro[4,5]decano.

30

TABELA

In ingrediente activo	Dosis (kg/ha)	Antígeno	Dosis (kg/ha)	Plantas no defoladas (%)	Peso en verde de maiz/moeta (g.)	Número de plantas (pieces)	Maiz/g	Peso (g)	Peso (g)
Testigo no tratado	-	-	-	100	114	93	1,14	80	97
A	10	-	-	97	100	88	1,03	80	86
B	10	-	-	94	103	84	1,09	80	94
B	10	C	0,1	100	111	91	1,11	80	97
B	10	C	1	80	97	89	1,21	80	88
B	10	C	2	92	100	89	1,08	80	88
B	10	C	5	73	98	91	1,34	80	86
B	10	C	10	84	86	89	1,02	80	75
B	10	D	1	98	105	92	1,20	80	95
B	10	D	2	100	102	90	1,16	80	90
B	10	D	5	95	98	90	1,15	80	88
B	10	D	10	93	93	86	1,08	80	82

TABLA

Ingrediente activo	Dosis (kg/ha)	Antídoto	Dosis (kg/ha)	Plantas dañadas (%)	Peso en verde de maíz/maceta (g.)
Testigo no tratado	-	-	-	100	114
A	10	-	-	97	100
B	10	-	-	94	103
B	10	C	0,1	100	111
B	10	C	1	80	97
B	10	C	2	92	100
B	10	C	5	73	98
B	10	C	10	84	86
B	10	D	1	98	105
B	10	D	2	100	102
B	10	D	5	95	98
B	10	D	10	93	93

P-

Hoja num

Peso en verde de maíz/maceta (g.)	Número de plantas (piezas)	Maíz/g	Peso (piezas)	Peso (g)
114	93	1,14	80	97
100	88	1,03	80	86
103	84	1,09	80	94
111	91	1,11	80	97
97	89	1,21	80	88
100	89	1,08	80	88
98	91	1,34	80	86
86	89	1,02	80	75
105	92	1,20	80	95
102	90	1,16	80	90
98	90	1,15	80	88
93	86	1,08	80	82

REIVINDICACIONES

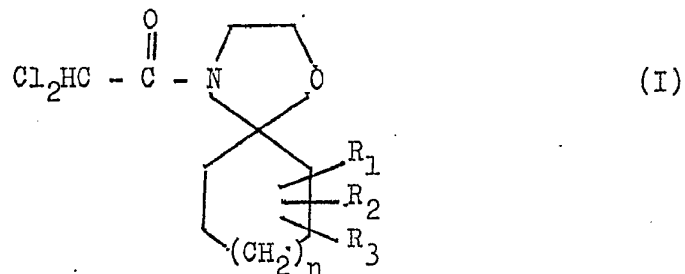
5

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:

10

1ª.- Procedimiento para preparar una composición protectora de plantas que comprende como antídoto un derivado de 1,4-oxaza-spirohidrocarburo de fórmula general I

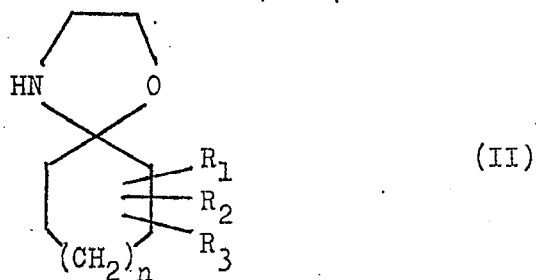
15



20

donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan independientemente hidrógeno o alcoholo inferior, con la condición de que al menos uno de ellos es alcoholo, y  $n$  es 0 ó 1, procedimiento que incluye las operaciones de hacer reaccionar un compuesto de fórmula general II

25

30  
040380

donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $n$  tienen los significados definidos an-

tes, con cloruro de dicloroacetilo, en presencia de un agente fijador de ácido, con lo que se obtiene el antídoto de fórmula I; y mezclar el antídoto de fórmula I con uno o más vehículos sólidos y/o líquidos y, opcionalmente, uno o más herbicidas y agentes tensioactivos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se utiliza un derivado de tiolcarbamato como herbicida.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que se utiliza N-(dicloroacetil)-6,6,8-trimetil-1,4-oxaza-spiro[4,4]nonano como antídoto de fórmula general I.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que se utiliza N-(dicloroacetil)-7,7,9-trimetil-1,4-oxaza-spiro[4,5]decano como antídoto de fórmula general I.

5ª.- Procedimiento para preparar una composición protectora de plantas que comprende como antídoto un derivado de 1,4-oxaza-spirohidrocarburo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 07.MAR.1960

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder,

