



(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotarârea de acordare a brevetului de inventie poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 92-01067

(61) Perfectionare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: 04.08.1992

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: 05.08.1991 GB 9116833.6;
12.03.1992 US 850424

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:

BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1996 BOPI nr. 12/1996

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 107255 B₁; 109941, B₁; 110819 B₁

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: RHÔNE POULENC AGRICULTURE LTD, Ongar, Essex, LTD, GB

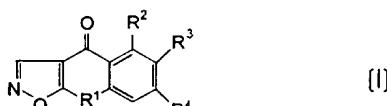
(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Cain Paul Alfred, Cramp Susan Mary, Little Gillian Mary, Luscombe Brian Malcolm, GB

(74) Mandatar: S.C. ROMINVENT S.A., Bucuresti, RO

(54) Derivați de 4-benzoiloxazol, procedee pentru prepararea acestora, compoziții erbicide și metodă pentru controlul creșterii buruienilor

(57) **Rezumat:** Inventia se referă la derivați de 4-benzoiloxazol cu formula generală I :



În care R¹ reprezintă o grupă metil, etil, izopropil, ciclopropil sau 1-meticiclopropil; R² reprezintă o grupă alchil sau alcoxi, inferioare, liniare sau ramificate; R³ reprezintă hidrogen, clor, brom sau fluor sau o grupă

aleasă dintre R⁵, -COOR⁵ și -OR⁵ sau o grupă alchil inferioară, substituită cu -OR⁵; R⁴ reprezintă -S(O)ⁿR; R⁵ reprezintă alchil inferior, eventual substituit cu halogen; R reprezintă o grupă metil sau etil și n este 0, 1 sau 2, precum și la procedee pentru obținerea acestor compuși, compozițiile erbicide care îi conțin și la o metodă pentru controlul creșterii buruienilor.

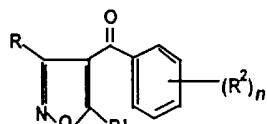
Revendicări: 16

RO 111679 B1



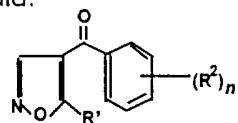
Prezenta inventie se referă la derivati de 4-benzoilizoxazol, la procedee pentru prepararea acestora, compozitii erbicide care îi conțin și la o metodă pentru controlul creșterii buruienilor.

Sunt cunoscuti derivati de 4-benzoilizoxazol, utilizati în compozitii erbicide, cu formula generală:



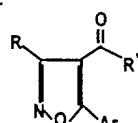
în care R este alchil, alchenil, alchinil, haloalchil, haloalchenil, haloalchinil, cicloalchil, eventual substituit, ester, cian, nitro, aminocarbonil substituit sau un atom de halogen, R¹ este hidrogen, alchil, alchenil, alchinil, haloalchil, haloalchenil, haloalchinil sau cicloalchil eventual substituit, R² este halogen, R⁵, -RS⁵, -SOR⁵, -SO₂R⁵, OR⁵, nitro, cian, alchil substituit, iar R⁵ este alchil, eventual substituit cu halogen, precum și procedee pentru prepararea acestora, compozitii și metodă pentru combaterea buruienilor (RO 110819).

Sunt cunoscuti, de asemenea, derivati de 4-benzoilizoxazol cu formula generală:



în care R¹ este alchil, alchenil, alchinil, eventual substituite cu halogen, cicloalchil, eventual substituit, cicloalchenil, acil, benzil, aralchil, cian, nitro, amino, halogen, iar R² este nitro, cian, halogen, hidrogen sau alchil, compozitii care îi conțin, precum și prepararea și utilizarea lor ca erbicide (Brevet RO nr. 107255).

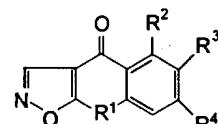
Sunt cunoscuti, de asemenea, derivati de 5-arylizoxazol cu formula generală:



în care Ar este fenil sau pirinil, R este hidrogen, cian, halogen, alchil, R¹ este alchil, halogen, cicloalchil, precum și procedee de obtinere, compozitii și

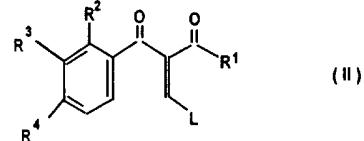
metodă de tratament erbicid (RO 109335).

Inventia lărgește gama derivatilor de 4-benzoilizoxazol cu noi compusi, care prezintă structura chimică corespunzătoare formulei generale I:



în care R¹ reprezintă o grupă metil, etil, izopropil, ciclopropil sau 1-metilciclopropil; R² reprezintă o grupă alchil sau alcoxi, conținând până la 4 atomi de carbon, în R³ reprezintă un atom de hidrogen, clor, brom sau fluor sau o grupă aleasă dintre R⁵, -CO₂R⁵ și -OR⁵; sau o grupă alchil conținând până la 4 atomi de carbon, liniară sau ramificată, substituită cu OR⁵ sau o grupă alcoxi conținând până la 4 atomi de carbon, liniară sau ramificată, substituită cu -OR⁵; R⁴ reprezintă -S(O)_nR; R⁵ reprezintă o grupă alchil conținând până la 4 atomi de carbon, liniară sau ramificată, eventual substituită cu unul sau mai mulți atomi de halogen; R reprezintă o grupă metil sau etil, iar n este 0, 1 sau 2; cu condiția ca atunci când R¹ reprezintă metil sau ciclopropil, R² reprezintă metil, iar R⁴ reprezintă -SO₂Me, R³ este o grupă alta decât -CO₂Me sau -CO₂iPr.

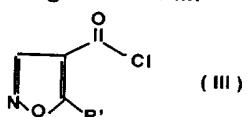
Inventia constă și într-un procedeu pentru prepararea derivatilor de 4-benzoilizoxazol cu formula generală I, prin reactia unui compus cu formula generală II:



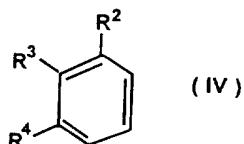
în care L este o grupă scindabilă, aleasă dintre O-alchil sau N,N-dialchilamino, iar R¹, R², R³ și R⁴ au semnificațiile prezentate mai sus, cu o sare de hidroxilamină, într-un solvent ca etanolul sau acetonitrilul, eventual în prezența unei baze sau a unui acceptor de acid.

Inventia constă și într-un procedeu pentru prepararea derivatilor de 4-benzoilizoxazol cu formula generală I, în care atunci când R⁴ reprezintă o grupă -

SR, cuprinde reacția unui compus cu formula generală III:

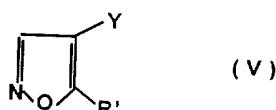


în care R și R¹ sunt definite mai sus, cu un compus cu formula IV:



în care R², R³ și R⁴ au semnificațiile susmenționate, în prezența unui catalizator acid Lewis, la o temperatură cuprinsă între temperatura camerei și 100°C.

Invenția constă, de asemenea, și într-un procedeu pentru prepararea derivaților de 4-benzoilizoxazol cu formula generală I, prin reacția unui compus cu formula generală V:



în care R¹ are semnificațiile mai sus menționate, iar Y este o grupă carboxil sau un derivat reactiv al acesteia sau o grupă cian, cu un reactiv organometalnic, într-un solvent inert, cum ar fi eterul sau tetrahidrofuraniul, la o temperatură de la 0°C până la temperatura de reflux.

Invenția constă și într-un procedeu pentru prepararea derivaților de 4-benzoilizoxazol, cu formula generală I, în care n este 1 sau 2, prin reacția de oxidare a atomului de sulf din compusul corespunzător cu formula generală I, în care n este 0.

Invenția constă, de asemenea, dintr-o compoziție erbicidă, care conține drept ingredient activ, de la 0,05 până la 90 %, în greutate, derivat de izoxazol cu formula generală I, în asociere cu un diluant sau un material de suport și/sau agent activ de suprafață, acceptabile din punct de vedere agricol.

Invenția constă, de asemenea, și dintr-o metodă pentru controlul creșterii buruienilor pe un loc, prin aplicarea pe locul respectiv a unei cantități eficiente

din punct de vedere erbicid, dintr-un derivat de izoxazol, cu formula generală I, într-o doză de aplicare de la 0,01 la 20,0 kg la hecitar.

Invenția prezintă avantaje prin aceea că se obțin noi compuși, derivați de 4-benzoilizoxazol, cu o activitate erbicidă superioară, împotriva speciilor importante de buruieni.

O clasă preferată dintre compuși cu formula generală I, datorită proprietăților lor erbicide, sunt cei în care:

- a) R¹ reprezintă izopropil, ciclopropil sau 1-metilciclopropil și/sau

- b) R² reprezintă o grupă metil, etil, metoxi sau etoxi și/sau

- c) R³ reprezintă un atom de hidrogen, clor, brom sau fluor sau o grupă aleasă dintre metil, metoxi, etoxi, -CH₂OR⁵, -O(CH₂)₂- OR⁵ și -COOR⁵, în care R⁵ reprezintă o grupă cu catenă liniară sau ramificată, conținând până la 3 atomi de carbon.

O altă clasă preferată de compuși cu formula generală I sunt cei în care:

- R¹ reprezintă izopropil, ciclopropil sau 1-metilciclopropil;

- R² reprezintă metil, etil, metoxi sau etoxi și

- R³ reprezintă hidrogen, fluor, clor, brom, metil, metoximetil sau 1-metoxietoxi.

O altă clasă preferată de compuși cu formula generală I sunt cei în care:

- R¹ reprezintă izopropil, 1-metilciclopropil sau ciclopropil;

- R² reprezintă metil, etil, metoxi sau etoxi;

- R³ reprezintă hidrogen, fluor, clor, brom, metil sau metoxi și R reprezintă metil.

O altă clasă preferată de compuși cu formula generală I sunt cei în care:

- R¹ reprezintă ciclopropil;

- R² reprezintă metil sau metoxi și

R³ reprezintă hidrogen sau metoxi, cu condiția ca R² și R³ să nu fie simultan metoxi și R reprezintă metil.

Compuși deosebit de preferați, datorită proprietăților lor erbicide sunt:

- A) 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfenilbenzoil)-izoxazol;

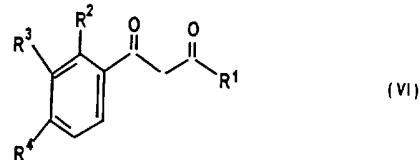
- B) 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfonilbenzoil)-izoxazol;
 - C) 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfonilbenzoil)-izoxazol;
 - D) 5-ciclopropil-4-(2-metil-4-metilsulfonilbenzoil)-izoxazol;
 - E) 5-ciclopropil-4-(2-metil-4-metilsulfonilbenzoil)-izoxazol;
 - F) 5-ciclopropil-4-(2-metil-4-metilsulfenilbenzoil)-izoxazol;
 - G) 5-(1-metilciclopropil)-4-(2-metil-4-metilsulfonilbenzoil)-izoxazol;
 - H) 4-(2-etil-4-metilsulfenilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;
 - I) 4-(2-etil-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;
 - J) 4-(2-etil-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;
 - K) 4-(2-etoxi-4-metilsulfenilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;
 - L) 4-(2-etoxi-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;
 - M) 4-(3-clor-2-metil-4-metilsulfenilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol și
 - N) 4-(3-clor-2-metil-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;
 - O) 4-(3-clor-2-metil-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;
 - P) 4-(2-metil-3-metoxi-4-metilsulfenilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;
 - Q) 4-(2-metil-3-metoxi-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;
 - R) 4-(2,3-dimetil-4-metilsulfenilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;
 - S) 4-(2,3-dimetil-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;
- și - T) 4-(2,3-dimetil-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol.

In procedeul pentru prepararea derivatilor de 4-benzoilizoxazol cu formula generală I prin reacția compușilor cu formula generală II cu o sare de hidroxilamină, se preferă, în general, clorhidratul de hidroxilamină, iar L este O-alchil, de exemplu, etoxi sau N,N-dialchilamino, de exemplu, dimetilamino. Ca bază sau acceptor de acid se preferă trietilamina sau acetatul de sodiu.

In reacția unui compus cu formula generală III cu un compus cu formula generală IV se preferă drept catalizator acid Lewis, clorura de aluminiu.

In cazul oxidării atomului de sulf din compusul corespunzător cu formula generală I, în care n este 0, reacția se efectuează, în general, folosind, de exemplu, acidul 3-clorperoxibenzoic, într-un solvent inert ca diclorometanul, la o temperatură de la -40°C până la temperatură camerei, de exemplu de la -40 la 0°C.

Compușii cu formula generală II se pot prepara prin reacția compușilor cu formula generală VI:



fie cu un trialchilortoformiat, fie cu un dialchilacetal de dimetilformamidă. În general, se utilizează trietilortoformiatul sau dimetilacetalul de dimetilformamidă. Reacția cu trialchilortoformiatul se efectuează, în general, în prezenta anhidridei acetice, la temperatură de reflux a amestecului și reacția cu dialchilacetalul de dimetilformamidă se face, eventual, în prezența unui solvent inert, la o temperatură de la cea a camerei până la temperatură de reflux a amestecului.

Prepararea compușilor cu formulele generale III, IV, V și VI este cunoscută în literatura de specialitate.

Unii dintre compușii cu formula generală I se pot prepara prin interconversia altor compuși cu formula generală I și exemple de asemenea transformări interioare sunt descrise mai jos.

Se dau, în continuare, mai multe exemple, care ilustrează prepararea compușilor cu formula generală I și exemple de referință care ilustrează prepararea intermediarilor.

Exemplul 1. Prepararea compușilor A, E, F, G, H, K, M, P și R. Se adaugă 7,87 g acetat de sodiu la un amestec sub agitare de 30,6 g 3-ciclopropil-2-etoximetilen-1-(2-metoxi-4-metilsulfenil)-propan-1,3-dionă și 8,0 g clorhidrat de hidroxilamină în etanol. Amestecul se agită la temperatură camerei peste noapte, apoi se evaporă la sec și

reziduul se dizolvă în acetat de etil, se spală cu apă, se usucă peste sulfat de magneziu anhidru și se filtrează. Filtratul se evaporă la sec și reziduul se trituzează cu eter și se filtrează, obținându-se 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfenil

benzoil)-izoxazol, sub formă de solid alb, cu punct de topire 107,5 ... 108,5°C.

In aceleasi conditii de reactie ca mai sus, s-au preparat urmatorii compusi cu formula generala I din materiile prime substituite adevarat:

Compus nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Punct de
E	Cp	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	86...87°C
F	Cp	CH ₃	H	SCH ₃	65...66°C
G	1-Me-Cp	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	87,5...88,5°C
H	Cp	CH ₂ CH ₃	H	SCH ₃	RMN (a)
K	Cp	OCH ₂ CH ₃	H	SCH ₃	108,8...110,6°C
M	Cp	CH ₃	Cl	SCH ₃	157,4...158,2°C
P	Cp	CH ₃	OCH ₃	SCH ₃	106...107°C
R	Cp	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	101,7...103,9°C

Cp = ciclopropil

(a) RMN (CDCl₃) : d = 1,0 (m, 15 2H), 1,1 (t, 3H), 1,4 (m, 1H), 2,5 (s, 3H), 2,6 (m, 1H), 2,8 (q, 2H), 7,0 (dd, 1H), 7,3 (d, 1H), 8,3 (s, 1H).

Exemplul 2. Prepararea compusilor B, C, D, I, J, L, O, Q, S și T. Se adaugă 3,4 g acid 3-cloroperoxibenzoic la o soluție de 3,5 g 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfenilbenzoil)-izoxazol în diclorometan, la -15°C. Amestecul se agită la -15°C, timp de 1 h și la temperatura camerei peste noapte. Amestecul se răcește la -15°C și i se adaugă 3,4 g acid 3-cloroperoxibenzoic. Amestecul se filtrează și filtratul se spală cu soluție apoasă de metabisulfat de sodiu, apă, se usucă peste sulfat de magneziu

anhidru și se filtrează.

Filtratul se evaporă la sec. Reziduul se purifică prin cromatografie, pe coloană de silicagel, eluând un amestec de acetat de etil și hexan, obținându-se 1,4 g 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metil-sulfonilbenzoil)-izoxazol, sub formă de solid alb, punct de topire 133...133,5°C și 0,85 g 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metil-sulfonilbenzoil)-izoxazol, sub formă de solid alb murdar, punct de topire 100...102°C.

In aceleasi conditii de reactie ca mai sus, se prepară urmatorii compusi cu formula generala I, din materiile prime substituite adevarat:

Compus nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Punct de topire,
D	Cp	CH ₃	H	S(O)CH ₃	135...136,5
I	Cp	CH ₂ CH ₃	H	S(O)CH ₃	139,9...140,6
J	Cp	CH ₂ CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	85,8...86,8
L	Cp	OCH ₂ CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	101...103
N	Cp	CH ₃	Cl	S(O)CH ₃	78...79
O	Cp	CH	Cl	SO ₂ CH ₃	137,6...138,2
Q	Cp	CH ₃	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	147...148,7
S	Cp	CH ₃	CH ₃	S(O)CH ₃	114,3...117,9
T	Cp	CH ₂	CH ₃	SO ₂ CH ₂	139,9...140,2

Cp = ciclopropil

RO 111679 B1

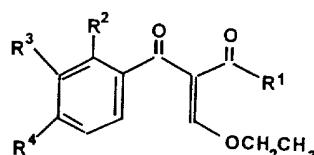
9

Exemplul de referință 1. Un amestec de 25,4 g 3-ciclopropil-1-(2-metoxi-4-metilsulfenil-fenil)-propan-1,3-dionă și 39 g trietilortoformiat în anhidridă acetică se agită și se încălzește la reflux, timp de 3 h. După răcire, amestecul se evaporă la sec și reziduul se dizolvă în toluen și se reevaporă la sec, obținându-

5

se 30,6 g 3-ciclopropil-2-etoximetilen-1-(2-metoxi-4-metilsulfenilfenil)-propan-1,3-dionă, sub formă de răsină roșie, care nu se purifică în continuare.

In aceleasi conditii de reactie, se prepară urmatorii compusi, din materiile prime substituite adecate:



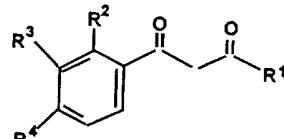
R ¹	R ²	R ³	R ⁴
Ciclopropil	metil	H	SO ₂ CH ₃
Ciclopropil	CH ₃	H	SCH ₃
1-metilciclopropil	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃
Ciclopropil	CH ₂ CH ₃	H	SCH ₃
Ciclopropil	OCH ₂ CH ₃	H	SCH ₃
Ciclopropil	CH ₃	Cl	SCH ₃
Ciclopropil	CH ₃	OCH ₃	SCH ₃
Ciclopropil	CH ₃	CH ₃	SCH ₃

Exemplul de referință 2. O soluție de 35,1 g 3-ciclopropil-2-(2-metoxi-4-metilsulfenilbenzoi)-2-oxopropionat și 1,2 g acid 4-toluensulfonic, în toluen, se agită și se încălzește la reflux, timp de 8 h. După răcire, se spală cu apă, se usucă peste sulfat de magneziu anhidru și se filtreaază. Filtratul se evaporă la sec pentru a da 25,8 g 3-ciclopropil-1-(2-

25

metoxi-4-metilsulfenilfenil)-propan-1,3-dionă, sub formă de solid roșu: RMN [CDCl₃] : 0,7 - 1,2 (m, 4H), 1,4-2,0 (m, 1H), 2,4 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 6,4 (s, 1H), 6,6 (s, 1H), 6,65 (d, 1H) și 7,65 (d, 1H).

In aceleasi conditii de reactie ca mai sus, se prepară urmatorii compusi din materiile prime substituite adecat:



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	RMN
Cp	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	[CDCl ₃] : 0,8 - 1,3 (m, 4H), 1,5 - 1,9 (M), 1H), 1,5 (s, 3H), 3,0 (s, 3H), 5,8 (s, 1H), 7,5-8,1 (m, 3H)
Cp	CH ₃	H	SCH ₃	[CDCl ₃] : 0,8-1,2 (m, 4H), 1,4 - 1,8 (m, 1H), 2,45 (s, 6H), 5,8 (s, 1H), 6,7-7,5 (m, 3H)

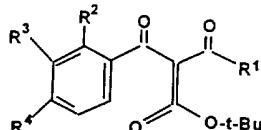
1-CH ₃ -Cp	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	(CDCl ₃): 0,7-1 (m,2H), 1,2-1,5 (m,5H), 2,4 (s,3H), 3,0 (s,3H), 5,75 (s,1H), 7,4-7,8 (m, 3H)
Cp	CH ₂ CH ₃	H	SCH ₃	necaracterizat
Cp	OCH ₂ CH ₃	H	SCH ₃	(CDCl ₃): 0,9 (m,2H), 1,1 (m,2H), 1,4 (t,3H), 1,7 (m,1H), 2,5 (s,3H), 4,0 (q,2H), 6,6 (s,1H), 6,8 (m,2H), 7,9 (m,1H)
Cp	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	punct de topire 79,1...80,2°C

Cp = ciclopropil.

Exemplul de referință 3. La o suspensie de 2,67 g magneziu în metanol, se adaugă 2 ml tetraclorură de carbon și amestecul se agită și se încălzește la reflux, timp de 0,5 h. După răcire, se adaugă 18,4 g 3-ciclopropil-3-oxopropionat de *tert*-butil. Amestecul se agită și se încălzește la reflux, timp de 0,5 h. Amestecul se evaporă la sec și la reziduu se adaugă toluen. Se reevaporă și reziduul se suspendă în acetonitril. Se adaugă o soluție de 21,8 g clorură de 2-metoxi-4-metil-sulfenilbenzoil în acetonitril

10 și amestecul se agită timp de 4 h. Se evaporă la sec și reziduul se dizolvă în acetat de etil, se spală cu soluție apoasă de acid clorhidric 2N, apă, se usucă peste sulfat de magneziu anhidru și se filtrează. Filtratul se evaporă la sec, obținându-se 36 g 3-ciclopropil-2-(2-metoxi-4-metilsufenilbenzoil)-3-oxopropionat de *tert*-butil, sub formă de ulei cafeniu, care nu se purifică în continuare.

15 In aceleasi conditii de reactie ca mai sus, se prepara urmatorii compusi din materiile prime substituite adevarat:



R ¹	R ²	R ³	R ⁴
Ciclopropil	metil	H	SO ₂ CH ₃
Ciclopropil	metil	H	SCH ₃
1-metilciclopropil	metil	H	SO ₂ CH ₃
Ciclopropil	etil	H	SCH ₃
Ciclopropil	etoxi	H	SCH ₃
Ciclopropil	metil	metil	SCH ₃

Exemplul de referință 4. O soluție de 6,5 g ciclopropil-metil-cetonă în tetrahidrofuran (THF), se adaugă la o suspensie, sub agitare, de 2,88 g hidrură de sodiu în THF, sub atmosferă inertă și amestecul se agită timp de 3,5 h. După acest timp, se adaugă o soluție de 8,5 g 3-clor-2-metil-4-(metilsufenil)-

45 benzoat de etil, în THF. Amestecul rezultat se agită peste noapte la temperatura camerei. După acest timp, amestecul de reactie se diluează cu eter și soluție de acid clorhidric 2M. Straturile se separă și stratul organic se spală cu apă, se usucă peste sulfat de magneziu și se filtrează. Filtratul se evaporă la sec,

obținându-se un solid galben brut. Acest solid se purifică prin cromatografie pe coloană cu silice, eluând un amestec de acetat de etil și petrol (punct de fierbere 60...80°C) și se obțin 5,25 g 3-ciclopropil-1-(3-clor-2-metil-4-metilsulfenil)-propan-1,3-dionă, sub formă de solid galben; punct de topire 113...116°C.

Procedând în mod asemănător, se prepară următorul compus din materiala primă substituită adecvat:

3-ciclopropil-1-(2-metil-3-metoxi-4-metilsulfenilfenil)-propan-1,3-diona; RMN (CDCl_3): 0,8 - 1,2 (m, 4H), 1,6 (m, 1H), 2,3 (s, 3H), 2,4 (s, 3H), 3,7 (s, 3H), 3,7 (s, 3H), 5,8 (s, 1H), 6,8 (d, 1H), 7,2 (d, 1H), 16,0 (s lat, 1H).

Clorurile de benzoil se prepară prin încălzirea acizilor benzoici substituiți corespunzător, la reflux, cu clorură de tiofil, timp de 3 h. Excesul de clorură de tiofil se îndepărtează prin evaporare și clorurile de benzoil se utilizează direct, fără purificare ulterioară.

Un alt obiect al prezentei inventii îl constituie o metodă de combatere a creșterii buruienilor, adică a vegetației nedorite, pe un anumit loc, care constă în aplicarea pe acel loc a unei cantități eficiente din punct de vedere erbicid din cel puțin un derivat de izoxazol, cu formula generală I. Pentru acest scop, derivații de izoxazol se utilizează în mod normal sub formă de compozitii erbicide, adică în asociere cu diluantă sau materiale de suport compatibile și/sau agenți activi de suprafață, adecvați, pentru utilizare în compozitii erbicide, de exemplu, așa cum se descrie mai jos.

Compuși cu formula generală I manifestă activitate erbicidă împotriva buruienilor dicotiledonate (adică cu frunze late) și monocotiledonate (adică iarba), prin aplicarea pre- și/sau post-emergentă.

Prin termenul "aplicare pre-emergentă" se înțelege aplicarea pe solul în care sunt prezente semințele sau răsadurile de buruieni înainte de emergența buruienilor la suprafața solului. Prin termenul "aplicare post-emergentă" se înțelege aplicarea pe porțiunile aeriene sau

expuse ale buruienilor care au crescut deasupra suprafeței solului. De exemplu, compuși cu formula generală I se pot utiliza pentru a combate creșterea:

5 - buruienilor cu frunză lată, de exemplu, *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Bidens pilosa*, *Chenopodium album*, *Galium aparine*, *Ipomea spp* ca *Ipomea purpurea*, *Sesbania exaltata*, *Sinapis arvensis* și *Xanthium strumarium* și

10 - buruieni ierboase, de exemplu, *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Sorghum bicolor*, *Eleusine indica* și *Setaria spp.*, de exemplu, *Setaria faberii* și *Setaria viridis* și

15 - stufuri, de exemplu, *Cyperus esculentus*.

20 Cantitățile de compusi cu formula generală I aplicate variază cu natura buruienilor, cu compoziția utilizată, cu timpul de aplicare, condițiile climatice și (când se folosesc pentru combaterea creșterii buruienilor pe arii unde cresc recolte) natura recoltelor. Când se aplică pe o arie unde cresc recolte, doza de aplicare trebuie să fie suficientă pentru a combate creșterea buruienilor, dar fără a provoca daune importante recoltei. În general, ținând cont de acești factori, dau rezultate bune dozele de aplicare de la 0,01 la 5 kg material activ pe hektar. Desigur, se pot întrebui doze mai mari sau mai mici, în funcție de problema specială de combatere a buruienilor, întâlnită.

25 Compuși cu formula generală I se pot utiliza pentru a combate selectiv creșterea buruienilor, de exemplu, pentru a combate creșterea acelor specii menționate mai sus, prin aplicare pre-emergentă sau post-emergentă, într-o manieră direcțională sau nedirecțională, de exemplu, prin pulverizare direcțională sau nedirecțională.

30 Aplicarea se efectuează pe un loc infestat cu buruieni care este o arie utilizată sau care va fi utilizată pentru creștere de recolte, de exemplu, cereale, ca grâu, orz, ovăz, porumb și orez, fasole soia, fasole de câmp și pitică, măzăre,

lucernă, bumbac, arahide, in, usturoi, morcovi, varză, rapiță cu semințe pentru ulei, floarea soarelui, sfeclă de zahăr și iarba permanentă sau semănată înainte sau după semănarea recoltei sau înainte sau după emergența recoltei.

Pentru combaterea selectivă a buruienilor pe un loc infestat cu buruieni, care este un loc utilizat sau care se va utiliza pentru creșterea de recolte, de exemplu, recoltele menționate mai sus, sunt deosebit de corespunzătoare dozele de aplicare între 0,1 și 4,0 kg, de preferință între 0,01 și 2,0 kg material activ per hectar.

Compuși cu formula generală I mai pot fi utilizati pentru combaterea creșterii buruienilor, mai ales a celor indicate mai sus, prin aplicarea pre- sau post-emergentă în livezi și zone de creștere de copaci prestabilite, de exemplu, în păduri, pădurici și parcuri și în plantații, de exemplu, de trestie de zahăr, palmieri pentru ulei și plantații de cauciuc. În acest scop, ei se pot aplica în mod direcțional sau nedirecțional, de exemplu, prin pulverizare direcțională sau nedirecțională, pe buruieni sau pe solul din care se așteaptă ca ele să răsără, înainte sau după plantarea copacilor sau plantațiilor, în doze aplicate între 0,25 și 5,0 kg, de preferință, între 0,5 și 4,0 kg material activ la hektar.

Compuși cu formula generală I mai pot fi utilizati pentru combaterea creșterii buruienilor, mai ales a celor indicate mai sus, pe locuri care nu sunt zone de creștere a recoltelor, dar în care combaterea buruienilor este oricum de dorit. Ca exemple de astfel de zone unde nu cresc recolte sunt aerodromurile, locuri industriale, căile ferate, marginile de șosele, malurile râurilor, canalele de apă și de irigații, terenuri cu tufișuri și pământ nedestelenit sau necultivat, în special când se dorește să se combată creșterea buruienilor pentru a reduce riscul de foc. Când se utilizează în asemenea scopuri, în care frecvent este dorit un efect total erbicid, compuși activi sunt aplicati în mod normal în doze mai mari decât cele utilizate în zonele de

creștere a recoltelor menționate mai sus. Doza precisă va depinde de natura vegetației tratate și de efectul scontat.

Aplicarea la pre- și post-emer-

gentă și de preferință la pre-emergență, în mod direcțional sau nedirecțional, de exemplu, prin pulverizare direcționată sau nedirecționată, în doze de aplicare între 1,0 și 20,0 kg, de preferință, între 5,0 și 10,0 kg de material activ per hektar, este deosebit de adecvată în acest scop.

Când se utilizează pentru combaterea creșterii buruienilor la aplicare pre-emergentă, compuși cu formula generală I pot fi încorporați în solul în care se presupune că vor crește buruienile. Desigur se înțelege că atunci când compuși cu formula generală I se utilizează pentru a combate creșterea buruienilor prin aplicarea post-emergentă, adică prin aplicarea pe porțiunile aeriene sau expuse ale buruienilor crescute, compuși cu formula generală I vor veni, de asemenea, în contact cu solul și astfel pot exercita și o combatere pre-emergentă asupra buruienilor, care germinează mai târziu în sol.

Dacă se impune în mod special o combatere prelungită a buruienilor, aplicarea compușilor cu formula generală I se poate repeta.

Conform cu un alt aspect al prezentei inventii, se prevăd compozitii corespunzătoare pentru utilizarea ca erbicid, care conține unul sau mai mulți derivați de izoxazol cu formula generală I, asociati cu, și de preferință, dispersați omogen în, unul sau mai mulți diluantii sau materiale de suport compatibile, acceptabile în agricultură și/sau agenții activi de suprafață (adică diluanți și materiale de suport și/sau agenții activi de suprafață de tipul general acceptat în specialitate ca fiind corespunzători pentru utilizarea în compozitiile erbicide și care sunt compatibili cu compuși cu formula generală I). Termenul "dispersat omogen" se utilizează pentru a include compozitiile în care compuși cu formula generală I sunt dizolvăti în alte componente. Termenul "compozitii erbicide"

este utilizat într-un sens larg pentru a include nu numai compozitiile care sunt gata de utilizare ca erbicide, ci și concentratele care trebuie diluate înainte de utilizare. De preferință, compozitiile conțin de la 0,05 până la 90 % în greutate, unul sau mai mulți compuși cu formula generală I.

Compozitiile erbicide pot conține atât un diluant sau un material de suport, cât și un agent activ de suprafață (de exemplu, de umezire, dispersare sau emulsionare). Agentii activi de suprafață care pot fi prezenti în compozitiile erbicide, conform inventiei de față, pot fi de tip ionic sau neionic, de exemplu, sulforicinoleați, derivați de amoniu cuaternari, produse pe bază de condensate de etienoxid cu alchil- și poliaril-fenoli, de exemplu, nonil sau octilfenoli sau esteri de acid carboxilic ai anhidrosorbitolilor, care au fost făcute solubile prin eterificarea grupelor hidroxi libere prin condensare cu etienoxid, săruri cu metale alcaline și alcalino-pământoase ale este-riilor acidului sulfuric și acizilor sulfonici cum sunt dinonil- și dioctilsulfosuccinații de sodiu și sărurile cu metale alcaline și alcalino-pământoase ale derivatilor de acid sulfonic cu greutate moleculară mare, cum sunt lignosulfonații de sodiu și calciu și alchilbenzensulfonații de sodiu și calciu.

Compozitiile erbicide, conform prezentei inventii, pot conține în mod adecvat, până la 10 %, în greutate, de exemplu, de la 0,05 până la 10 %, în greutate, agent activ de suprafață, dar, dacă se dorește, compozitiile erbicide, conform prezentei inventii, pot conține proporții mai mari de agent activ de suprafață, de exemplu, până la 15%, în greutate, în concentratele lichide de suspensiile emulsionabile și până la 25%, în greutate, în concentratele lichide solubile în apă.

Ca exemple de diluantă sau materiale de suport solide, corespunzătoare, sunt silicatul de aluminiu, talcul, oxidul de magneziu calcinat, kieselgurul, fosfatul tricalcic, pulbere de plută, negru de fum adsorbant și argile, cum sunt caolina și

bentonita.

Compozitiile solide (care pot lua forma de pulbere, granule sau pulberi umectabili) se prepară, de preferință, prin măcinarea compușilor cu formula generală I, împreună cu diluantă solizi sau prin impregnarea diluantilor sau a materialelor de suport solide cu soluții ale compușilor cu formula generală I, în solventi volatili, evaporarea solventilor și, dacă este necesar, măcinarea produselor astfel încât să se obțină prafuri. Compozitiile granulate se pot prepara prin absorbarea compușilor cu formula generală I (dizolvăți în solventi corespunzători, care pot fi volatili dacă este nevoie) pe diluantă sau materiale de suport solide, în formă de granule și, dacă se dorește, evaporarea solventilor sau prin granularea compozitiilor în formă de pulbere, obținute aşa cum s-a arătat mai sus. Compozitiile erbicide solide, în special pulberile umectabili și granulele, pot conține agenți de umezire sau dispersare (de exemplu, de tipurile descrise mai sus), care atunci când sunt solizi pot folosi, de asemenea, ca diluantă sau materiale de suport.

Compozitiile lichide, conform prezentei inventii, pot lua forma de soluții apoase, organice sau apoase-organice, suspensiile și emulsii, care pot cuprinde un agent activ de suprafață. Diluantii lichizi corespunzători pentru formarea compozitiilor lichide sunt apă, glicolii, alcoolul tetrahidrofurfurilic, acetofenona, ciclohexanona, izoforona, toluenul, xilenul, uleiurile aminerale, animale și vegetale și fractiile usoare aromatice și naftenice ale petrolului (și amestecuri ale acestor diluantă). Agentii activi de suprafață, care pot fi prezenti în compozitiile lichide, pot fi ionici sau neionici (de exemplu, de tipurile descrise mai sus) și pot, când sunt lichizi, să folosească și ca diluantă sau materiale de suport.

Pulberile, granulele dispersabile și compozitiile lichide pot fi diluate cu apă sau cu alți diluantă corespunzători, de exemplu, uleiuri minerale sau vegetale, mai ales în cazul concentratelor lichide în care diluantul sau materialul de suport

este un ulei, pentru a se obține compozitiile gata de folosire.

Când se dorește, compozitiile lichide ale compușilor cu formula generală I se pot utiliza sub formă de concentrate auto-emulsionabile, care conțin substanțele active dizolvate în agentii de emulsionare sau în solventii care conțin agentii de emulsionare, compatibili cu substanțele active, simpla adăugare de apă la acestea concentrante producând compozitiile gata de utilizare.

Concentratele lichide în care diluantul sau materialul de suport este un ulei se pot folosi fără diluare ulterioră, utilizând metoda cu pulverizare electrostatică.

Compozitiile erbicide, conform prezentei inventii, mai pot să conțină, dacă se dorește, adjuvanți cunoscuți cum sunt adezivi, coloizii de protecție, agentii de îngroșare, de penetrare, stabilizatori, agentii de sechestrare, agentii contra lipirii, agentii de colorare și inhibitorii de coroziune.

Se prezintă, în continuare, compozitiile erbicide preferate, conform prezentei inventii, în care, dacă nu se specifică în alt fel, procentajele sunt date în greutate. Astfel sunt:

- concentratele apoase de suspensii care conțin de la 10 la 70 % unul sau mai mulți compuși cu formula generală I, de la 2 la 10 % agent activ de suprafață, de la 0,1 la 5 % agent de îngroșare și de la 15 la 87,9 % apă;

- pulberile umectabile care conțin de la 10 la 90 % unul sau mai mulți compuși cu formula generală I, de la 2 la 10 % agent activ de suprafață și de la 8 la 88 % diluant sau material de suport solid;

- pulberile solubile în apă sau dispersabile în apă conțin de la 10 la 90 % unul sau mai mulți compuși cu formula generală I, de la 2 la 40 % carbonat de sodiu și de la 0 la 88 % diluant solid;

- concentratele lichide solubile în apă conțin de la 5 la 50%, de exemplu, de la 10 la 30%, unul sau mai mulți compuși cu formula generală I, de la 5 la 25% agent activ de suprafață și de la 25

la 90 %, de exemplu, de la 45 la 85%, solvent miscibil cu apa de exemplu, dimetilformamidă sau un amestec de solvent miscibil cu apa și apă;

5 - concentratele lichide de suspensii emulsionabile conțin de la 10 la 70 % unul sau mai mulți compuși cu formula generală I, de la 5 la 15 % agent activ de suprafață, de la 0,1 la 15 % agent de îngroșare și de la 10 la 84,9 % solvent organic;

10 15 - granulele de la 1 la 90 %, de exemplu de la 2 la 10%, unul sau mai mulți compuși cu formula generală I, de la 0,5 la 7 %, de exemplu, 0,5 la 2%, agent activ de suprafață și de la 3 la 98,5 %, de exemplu, de la 88 la 97,5%, material de suport granulat și

20 25 - concentratele emulsionabile conțin de la 0,05 la 90 %, de preferință, de la 1 la 60% unul sau mai mulți compuși cu formula generală I, de la 0,01 la 10 %, de preferință de la 1 la 10% agent activ de suprafață și de la 9,99 la 99,94%, de preferință, de la 39 la 98,99 % solvent organic.

30 35 Compozitiile erbicide, conform prezentei inventii, mai pot să conțină compuși cu formula generală I, asociați cu, și de preferință dispersați omogen în unul sau mai mulți alți compuși activi pesticizi și, dacă se dorește, unul sau mai mulți diluantă sau materiale de suport compatibile, acceptabile ca pesticide, agenti activi de suprafață și adjuvanți cunoscuți, compatibili și acceptabili ca pesticide, așa cum s-a descris mai sus.

40 45 Ca exemple de alți compuși pesticizi care se pot include în compozitiile, conform inventiei, sau care se pot folosi împreună cu compozitiile erbicide ale acestei inventii sunt erbicidele, de exemplu, pentru a mări numărul de specii de buruieni combătute, de exemplu, alaclor /2-clor-2,6'-dietil-N-(metoximetil)-acetanilida/, atrazina /2-clor-4-etil-amino-6-izopropilamino-1,3,5-triazina/, bromoxinil /3,5-dibrom-4-hidroxibenzonitril/, clortoluron /N'-(3-clor-4-metilfenil)-N,N-dimetiluree/, cianazina /2-clor-4-(1-cian-1-metiletilamino)-6-etil-

amino-1,3,5-triazina/, 2,4-D (acidul 2,4-diclorfenoxiacetic/, dicamba / acidul 3,6-diclor-2-metoxibenzoic/, difenzoquat /săruri de 1,2-dimetil-3,5-difenilpirazoliu/, flampropmetil /N-2-(N-benzoil-3-clor-4-fluoranilino)-propionatul de metil/, fluometuron /N'-(3-trifluorometilfenil)-N,N-dimetiluree/, izoproturon /N'-(4-izopropilfenil)-N,N-dimetiluree/;

- insecticide, de exemplu, piretroide sintetice, de exemplu, permethrin și cipermetrin și

- fungicide, de exemplu, carbamati, de exemplu, N-(1-butil-carbamoiil-benzimidazol-2-il)-carbamatul de metil și triazoli, de exemplu, 1-(4-clorfenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-onă.

Compușii activi din punct de vedere pesticid și alte materiale active biologic care pot fi incluse în, sau utilizate împreună cu compozitiile erbicide ale prezentei inventii, de exemplu, cele menționate mai sus și care sunt acizi, pot să se utilizeze, dacă se dorește, sub formă de derivați convenționali, de exemplu, săruri cu metale alcaline și cu amine și esteri.

Derivații de izoxazol cu formula generală I sau, de preferință, compoziție erbicidă, așa cum s-a descris mai sus și, de preferință, un concentrat erbicid care trebuie să fie diluat înainte de utilizare, conținând cel puțin unul din derivații de izoxazol cu formula generală I, sunt livrați într-un container împreună cu instrucțiuni aplicate fizic pe acesta, care descriu maniera în care derivatul sau derivații cu formula generală I sau compozitiile erbicide, menționate mai sus și conținute în el se utilizează pentru combaterea creșterii buruienilor. Containerele vor fi

5 în mod normal de tipurile utilizate de obicei pentru depozitarea substanțelor chimice, care sunt solide la temperaturile ambiante obișnuite și a compozitiilor erbicide, în special, sub formă de concentrate. Containerele pot fi, de exemplu, bidoane și butoae de metal, care pot fi lăcuite în interior și de materiale plastice, butelii și sticle sau materiale plastice și, când conținutul containerului este solid, de exemplu, compozitii erbicide granulate, cutii, de exemplu, din carton, materiale plastice și metal sau saci.

10 Containerele vor avea, în mod normal, capacitate suficientă pentru a conține cantități de derivați de izoxazol sau de compozitii erbicide, suficiente, pentru a trata cel puțin un hektar de teren și a combate creșterea buruienilor pe acesta, dar nu vor depăși o mărime care este convenabilă pentru metodele de manipulare.

15 Instructiunile vor fi atașate fizic de container, de exemplu, prin imprimarea lor direct pe el sau pe o etichetă sau plăcuță, legată de el. Instructiunile vor conține, de obicei, indicații arătând că, conținutul containerelor, după diluare, dacă este necesar, trebuie să se aplice pentru combaterea creșterii buruienilor, în doze de aplicare, cuprinse între 0,01 și 20 kg material activ la hektar, în maniera și pentru scopurile descrise mai sus.

20 Se dau, în continuare, mai multe exemple care ilustrează compozitiile, conform inventiei.

25 **Exemplul C1.** Se constituie un concentrat solubil din:

Ingredient activ (compusul A)	20% greutate/volum
Soluție de hidroxid de potasiu 33%	10% greutate/volum
Alcool tetrahidrofurfurilic (THFA)	10 % volum/volum
Apă	până la 100 volume

40 prin agitarea THFA, ingredientul activ (compusul A) și a 90 % din volumul

de apă și adăugarea lentă a soluției de hidroxid de potasiu până la stadiul când

ajunge la un $pH = 7\ldots8$, apoi completarea la volum cu apă.

Concentrate solubile similare se pot prepara aşa cum s-a descris mai

sus, prin înlocuirea izoxazolului (compusul A) cu alți compuși cu formula generală I.

Exemplul C2. Se constituie o pulbere umectabilă din:

Ingredient activ (compusul A)	50% greutate/greutate
Dodecilbenzensulfonat de sodiu	3% greutate/greutate
Lignosulfonat de sodiu	5% greutate/greutate
Formaldehid-alchilnaftalinsulfonat de sodiu	2% greutate/greutate
Dioxid de siliciu microfin	3% greutate/greutate
Caolină	37% greutate/greutate

prin amestecarea ingredientelor de mai sus la un loc și măcinarea amestecului într-o moară cu jet de aer.

Pulberi umectabili similare se pot prepara aşa cum s-a descris mai sus,

prin înlocuirea izoxazolului (compusul A) cu alți compuși cu formula generală I.

Exemplul C3. Se constituie o pulbere solubilă în apă din:

Ingredient activ (compusul A)	50% greutate/greutate
Dodecilbenzensulfonat de sodiu	1% greutate/greutate
Bicarbonat de sodiu	47% greutate/greutate
Dioxid de siliciu microfin	2% greutate/greutate

prin amestecarea ingredientelor de mai sus și măcinarea amestecului obținut, într-o moară cu ciocane.

Pulberi solubili în apă, similare, se pot prepara aşa cum s-a descris mai sus, prin înlocuirea izoxazolului (compusul A) cu alți compuși cu formula generală I.

Compușii, conform inventiei, au fost utilizati în aplicații erbicide, prin metodele care urmează a fi descrise.

Metoda de utilizare a compușilor erbicizi.

- a) Generală. Cantități corespunzătoare de compuși, utilizati pentru

tratarea plantelor s-au dizolvat în acetona pentru a da soluții echivalente cu dozele de aplicare de până la 4000 g compus testat per hektar (g/ha). Aceste soluții s-au aplicat cu un pulverizator de laborator pentru erbicide, care furnizează echivalentul a 290 l fluid pulverizat pe hektar.

- b) Combaterea buruienilor : pre-emergență. Semințele au fost semănate în vase de plastic de 70 mm^2 , adânci de 75 mm, într-un sol nesteril. Cantitățile de semințe per vas au fost următoarele:

RO 111679 B1

25

26

Specii de buruieni	Număr aproximativ semințe/vas
1) Buruieni cu frunză lată:	
- <i>Abutilon theophrasti</i>	10
- <i>Amaranthus retroflexus</i>	20
- <i>Galium aparine</i>	10
- <i>Ipomea purpurea</i>	10
- <i>Sinapis arvensis</i>	15
- <i>Xanthium arvensis</i>	2
2) Buruieni ierboase:	
- <i>Alopecurus myosuroides</i>	15
- <i>Avena fatua</i>	10
- <i>Echinochloa crus-galli</i>	15
- <i>Setaria viridis</i>	20
3) Stufuri:	
- <i>Cyperus esculentus</i>	3
Recolte:	
1) cu frunze late:	
- bumbac	3
- soia	3
2) ierboase:	
- porumb	2
- orez	6
- grâu	6

Compușii conform inventiei s-au aplicat pe suprafața solului care conține semințele, așa cum s-a descris la (a). La tratament, s-a supus câte un singur vas pentru fiecare plantă de recoltă și pentru fiecare buriană, pentru fiecare mod de tratare cu probe de control nepulverizate și cu probe care s-au pulverizat numai cu acetonă.

După tratament, vasele au fost așezate pe rogojini capilare, ținute într-o seră și umezite în exces.

45

Evaluarea vizuală a daunelor asupra plantelor de recoltă s-a făcut la 20 ... 24 zile de la pulverizare. Rezultatele s-au exprimat în procente de reducere a creșterii sau de deteriorare a recoltelor sau a buruienilor, în comparație cu plantele din vasele de control.

- c) *Combaterea buruienilor: post-emergentă.* Buruienile și plantele de recoltă au fost semănate direct în compostul de umplutură John Innes, în vase de 70 mm² și adâncime 75 mm, cu

RO 111679 B1

27

exceptia *Amaranthus*, care a fost extrasă în stadiul de răsad și transferată în vase, cu o săptămână înainte de pulverizare. Plantele au fost apoi

28

crescute în seră până au fost gata să fie pulverizate cu compuși utilizati la tratarea plantelor. Numărul de plante per vas a fost următorul:

1) Buruieni cu frunză lată, specii de buruieni:	Număr plante/vas	Stadiu de creștere
- <i>Abutilon theophrasti</i>	3	1...2 feunze
- <i>Amaranthus retroflexus</i>	4	1...2 frunze
- <i>Galium aparine</i>	3	primul verticil
- <i>Ipomoea purpurea</i>	3	1...2 frunze
- <i>Sinapis arvensis</i>	4	2 frunze
- <i>Xanthium strumarium</i>	1	2...3 frunze
2) Buruieni ierboase, specii de buruieni:	Număr plante/vas	Stadiu de creștere
- <i>Alopecurus myosuroides</i>	8...12	1...2 frunze
- <i>Avena fatua</i>	12...18	1...2 frunze
- <i>Echinochloa crus-galli</i>	4	2...3 frunze
- <i>Setaria viridis</i>	15...25	1...2 frunze
3) Stufuri, specii de buruieni:	Număr plante/vas	Stadiu de creștere
<i>Cyperus esculentus</i>	3	3 frunze
Recolte: 1) cu frunză lată:		
plante	Număr plante/vas	Stadiu de creștere
- bumbac	2	1 frunză
- soia	2	2 frunze
2) ierboase:		
plante	Număr plante/vas	Stadiu de creștere
- porumb	2	2...3 frunze
- orez	4	2...3 frunze
- grâu	5	2...3 frunze

Compușii utilizati pentru tratarea plantelor s-au aplicat pe plante așa cum s-a descris la (a). Un singur vas din fiecare plantă de recoltă și din fiecare specie de buruieni a fost supus la fiecare tratament, făcându-se și probe de

control nepulverizate sau probe pulverizate cu acetona.

După tratament, vasele au fost așezate pe rogojini capilare într-o seră și udate în exces, o dată după 24 h și apoi prin subirigare controlată. Evaluarea

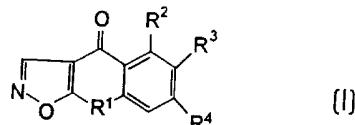
vizuală a daunelor asupra recoltelor și combaterii buruienilor s-a făcut la 20 ... 24 zile, după pulverizare. Rezultatele s-au exprimat în procentaje de reducere a creșterii sau daune asupra recoltelor sau buruienilor, în comparație cu plantele din vasele de control.

Compuși conform inventiei, utilizati în doze de 4 kg/ha sau mai mici, au manifestat un grad foarte bun de activitate erbicidă, împreună cu tolerantă la plantele de recoltă, față de buruienile utilizate în experimentările de mai sus.

Când s-au aplicat pre- sau post-emergent, în doză de 1000 g/ha, compuși A până la T au dat cel puțin 90 % reducere a creșterii unei sau a mai multor specii de buruieni.

Revendicări

1. Derivați de benzoilizoxazol, **caracterizați prin aceea că** prezintă structura chimică corespunzătoare formulei generale I:



În care: R¹ reprezintă o grupă metil, etil, izopropil, ciclopropil sau 1-metilciclopropil; R² reprezintă o grupă alcoxi, conținând până la 4 atomi de carbon, liniară sau ramificată; R³ reprezintă un atom de hidrogen, clor, brom sau fluor sau o grupă aleasă dintre R⁵, -CO₂R⁵ și -OR⁵ sau o grupă alchil conținând până la 4 atomi de carbon, liniară sau ramificată, substituită cu -OR⁵ sau o grupă alcoxi conținând până la 4 atomi de carbon liniară sau ramificată, substituită cu OR⁵; R⁴ reprezintă -S(O)_nR; R⁵ reprezintă o grupă alchil conținând până la 4 atomi de carbon, liniară sau ramificată, eventual substituită cu unul sau mai mulți atomi de halogen; R reprezintă o grupă metil sau etil, iar n este 0; 1 sau 2; cu condiția că atunci când R¹ reprezintă metil sau ciclopropil, R² reprezintă metil, iar R⁴ reprezintă -SO₂Me, R³ este o grupă alta decât -CO₂Me sau -CO₂iPr.

2. Compuși conform revendicării

1, caracterizați prin aceea că,

a) R¹ reprezintă o grupă izopropil, ciclopropil sau 1-metil-ciclopropil și/sau

b) R² reprezintă o grupă metil, etil, metoxi sau etoxi și/sau

c) R³ reprezintă un atom de hidrogen, clor, brom sau fluor sau o

grupă aleasă dintre metil, metoxi, etoxi, -CH₂OR⁵, -O(CH₂)₂OR⁵ și CO₂R⁵, în care

R⁵ reprezintă o grupă conținând până la 3 atomi de carbon, liniară sau ramificată.

3. Compuși conform revendicării

1 sau 2, caracterizați prin aceea că,

R¹ reprezintă izopropil, ciclopropil sau 1-metilciclopropil; R² reprezintă metil, etil, metoxi sau etoxi, iar R³ reprezintă hidrogen, fluor, clor, brom, metil, metoximetil sau 1-metoxietoxi.

4. Compuși conform revendicării

1, 2 sau 3, caracterizați prin aceea că, R¹ reprezintă izopropil, 1-metilciclopropil sau ciclopropil; R² reprezintă metil, etil, metoxi sau etoxi; R³ reprezintă hidrogen, fluor, clor, brom, metil sau metoxi și R reprezintă metil.

5. Compuși conform oricareia dintre revendicările 1 ... 4, caracterizați prin aceea că, R¹ reprezintă ciclopropil, R² reprezintă metil sau metoxi și R³ reprezintă metoxi sau hidrogen, cu condiția că R² și R³ nu pot fi simultan metoxi și R reprezintă metil.

6. Compuși conform revendicării

1, caracterizat prin aceea că este: 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfenilbenzoi)-izoxazol; 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfonilbenzoi)-izoxazol; 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfonilbenzoi)-izoxazol; 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfonilbenzoi)-izoxazol; 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfonilbenzoi)-izoxazol; 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfonilbenzoi)-izoxazol; 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfonilbenzoi)-izoxazol; 5-ciclopropil-4-(2-metoxi-4-metilsulfonilbenzoi)-izoxazol; 5-(1-metilciclopropil)-4-(2-metoxi-4-metilsulfonilbenzoi)-izoxazol;

4-(2-ethyl-4-metilsulfenilbenzoi)-5-ciclopropilizoxazol;

4-(2-ethyl-4-metilsulfenilbenzoi)-5-ciclopropilizoxazol;

4-(2-ethyl-4-metilsulfonilbenzoi)-5-ciclopropilizoxazol;

4-(2-ethyl-4-metilsulfonilbenzoi)-5-ciclopropilizoxazol;

4-(2-etoxi-4-metilsulfenilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;

4-(2-etoxi-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;

4-(3-clor-2-metil-4-metilsulfenilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol și

4-(3-clor-2-metil-4-metilsulfenilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;

4-(3-clor-2-metil-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;

4-(2-metil-3-metoxi-4-metilsulfenilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;

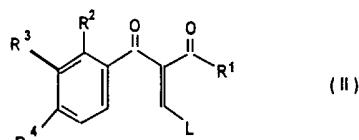
4-(2-metil-3-metoxi-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;

4-(2,3-dimetil-4-metilsulfenilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;

4-(2,3-dimetil-4-metilsulfenilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol;

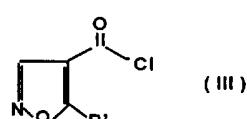
și 4-(2,3-dimetil-4-metilsulfonilbenzoil)-5-ciclopropilizoxazol.

7. Procedeu pentru prepararea derivărilor de 4-benzolizoxazol, cu formula generală I, **caracterizat prin aceea că**, un compus cu formula generală II:



în care R¹, R², R³ și R⁴ au semnificațiile mai sus-menționate, iar L este o grupă scindabilă, aleasă dintre O-alchil sau N,N-dialchilamino, reacționează cu o sare de hidroxilamină, într-un solvent ca etanolul sau acetonitrilul, eventual în prezența unei baze sau a unui acceptor de acid.

8. Procedeu pentru prepararea derivărilor de 4-benzolizoxazol, cu formula generală I, **caracterizat prin aceea că**, atunci când R⁴ reprezintă o grupă -SR, un compus cu formula generală III:



în care R¹ este definit mai sus, reacționează cu un compus cu formula generală IV:

5

10

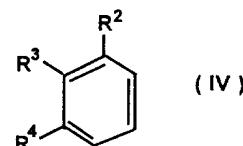
20

25

30

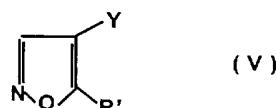
35

45



în care R², R³ și R⁴ au semnificațiile sus-menționate, în prezența unui catalizator acid Lewis, la o temperatură cuprinsă între temperatura camerei și 100°C.

9. Procedeu pentru prepararea derivărilor de 4-benzolizoxazol, cu formula generală I, **caracterizat prin aceea că**, un compus cu formula generală V:



în care R¹ are semnificațiile mai sus-menționate, iar Y este o grupă carboxil sau un derivat reactiv al acesteia sau o grupă cian, reacționează cu un reactiv organometallic, cum este un reactiv Grignard sau un reactiv organolitiu, într-un solvent inert, cum ar fi eterul sau tetrahidrofuranul, la o temperatură cuprinsă în intervalul de la 0°C până la temperatura de reflux.

10. Procedeu pentru prepararea derivărilor de 4-benzolizoxazol, cu formula generală I, în care n este 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** se oxidează atomul de sulf din compusul corespunzător cu formula generală I, în care n este zero.

11. Compoziție erbicidă, **caracterizată prin aceea că**, conține drept ingredient activ, de la 0,05 la 90 %, în greutate, derivat de izoxazol cu formula generală I, în asociere cu un derivat sau cu un material de suport și/sau agent activ de suprafață, acceptabile din punct de vedere agricol.

12. Compoziție conform revendicării 11, **caracterizată prin aceea că** se prezintă sub formă lichidă și conține

RO 111679 B1

33

de la 0,05 până la 25%, în greutate, agent activ de suprafață.

13. Compoziție conform revendicării 11 sau 12, **caracterizată prin aceea că** se prezintă sub formă de suspensie concentrată aposă, pulbere umectabilă, pulbere solubilă în apă sau dispersabilă în apă, concentrat lichid solubil în apă, suspensie concentrată lichidă, emulsificabilă, un concentrat granular sau emulsificabil.

14. Metodă pentru controlul buruienilor pe un loc, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde aplicarea pe locul respectiv a unei cantități eficiente din

10 15

34

punct de vedere erbicid, dintr-un derivat de izoxazol cu formula generală I.

15. Metodă conform revendicării 14, **caracterizată prin aceea că**, locul este o arie utilizată sau care urmează a fi utilizată pentru creșterea recoltelor, iar compusul se aplică într-o doză de aplicare de la 0,01 la 4,0 kg la hecitar.

16. Metodă conform revendicării 14, **caracterizată prin aceea că**, locul este o arie care nu este destinată pentru creșterea de recolte, iar compusul este aplicat într-o doză de aplicare de la 1,0 până la 20,0 kg la hecitar.

Președintele comisiei de examinare : **chim. Novac Maria**
Examinator : **ing. Marin Elena**

Grupa 12

Preț lei 11700