MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	**101983900003207**
Data Deposito	**29/03/1983**
Data Pubblicazione	**29/09/1984**

Titolo

COMPOSTI ETEROCICLICI AD ATTIVITA' ERBICIDA

Descrizione dell'invenzione avente per titolo:

"COMPOSTI ETEROCICLICI AD ATTIVITA' ERBICIDA"

dell'ANIC S.p.A.

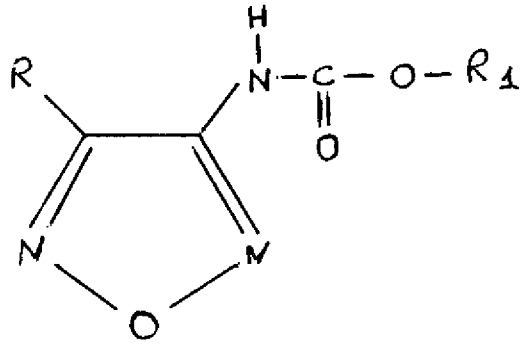
Inventori: Renato FRANCESE, Roberta FRUTTERO, Vittorio MESSORI, Anna PELUFFO

---

29 MAR. 1983 20341A/83

R i a s s u n t o

Vengono descritti composti eterociclici, ad attività erbicida, definibili mediante la formula generale:



dove:

R è un gruppo alchile, lineare o ramificato, con da 1 a 6 atomi di carbonio, o il gruppo fenile (eventualmente sostituito con alogeno, alchile, alogenoalchile, nitro e alcossi);

R_1 è un gruppo alchile, lineare o ramificato, con da 1 a 10 atomi di carbonio (eventualmente sostituito con alogeno (i),fenile eventualmente sostituito)), un gruppo alchenile, un gruppo alchinile, un gruppo ciclo-alchile, o il gruppo fenile (eventualmente sostituito con alogeno, alchile, alogenoalchile, nitro e alcossi).

Anic

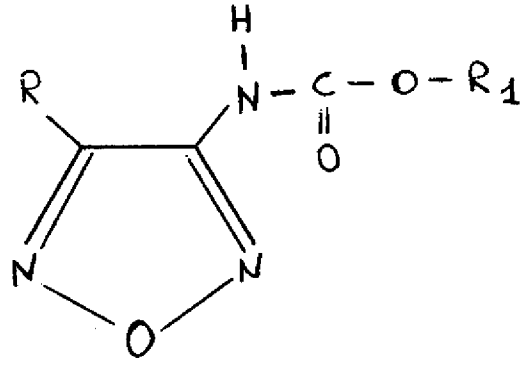
D e s c r i z i o n e

La presente invenzione riguarda composti eterociclici dotati di azione erbicida e la loro applicazione per distruggere le piante infestanti.

Com'è noto in agricoltura è molto sentito il bisogno di nuovi prodotti erbicidi alternativi che presentino una elevata attività nella eliminazione delle piante infestanti, unitamente ad una sostanziale mancanza di nocività per l'uomo e per gli animali.

Secondo la presente invenzione tali esigenze vengono soddisfatte mediante nuovi composti erbicidi, a struttura eterociclica.

In accordo con ciò la presente invenzione riguarda un metodo per controllare la crescita delle piante infestanti, caratterizzato dal fatto di applicare al terreno infestato una quantità efficace di almeno un composto erbicida, scelto tra quelli definibili mediante la seguente formula generale:



(I)

dove:

AniC SpA

R è un gruppo alchile, lineare o ramificato, con da 1 a 6 atomi di carbonio, o il gruppo fenile (eventualmente sostituito con alogeno, alchile, alogeno alchile, nitro e alcossi);

R_1 è un gruppo alchile, lineare o ramificato, (eventualmente sostituito con alogeno (i)fenile eventualmente sostituito), un gruppo alchenile, un gruppo alchinile, un gruppo cicloalchile, o il gruppo fenile (eventualmente sostituito con alogeno, alchile, alogenoalchile, nitro o alcossi).

I composti (I) sono parzialmente noti in letteratura, dove è stata descritta la loro sintesi, le caratteristiche chimico-fisiche e, per alcuni di essi, le proprietà farmacologiche. Detti composti noti sono stati sintetizzati presso l'Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Torino (Italia).

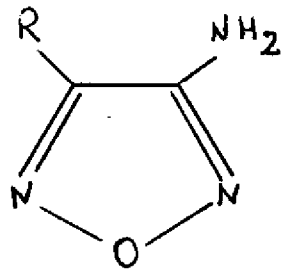
Si rimanda alla letteratura seguente:

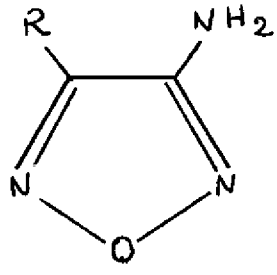
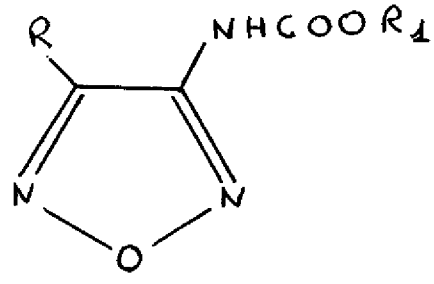
- Chemical Abstracts Registry Number
  32551-36-3; 32551-38-5; 17647-70-0; 32551-40-9;
- A. Gasco ed altri, Farmaco Ed. Sci, 26, 241 (1971);
- A. Gasco ed altri, Farmaco Ed. Sci, 32, 789 (1977);
- A. FUndaro, Bull. Soc. Ital. Biol. Sper., 50, 1650 (1974);
- A. Gasco ed altri, J. Heterocycl. Chem., 9, 837 (1972)
- Brevetto Svizzera N° 502.365;
- Brevetto Gran Bretagna N° 1.124.920

La presente invenzione si basa sulla constatazione secondo la quale detti composti noti ed altri composti non noti, che rientrano nella formula generale (I) sopra riportata, presentano attività erbicida con ampio spettro di azione verso le piante infestanti e sono sostanzialmente privi di nocività verso l'uomo e gli animali.

I composti (I) possono essere sintetizzati utilizzando il seguente schema di reazioni:

(a) $R-CO-CH_2-COOEt \xrightarrow{NaNO_2} R-CO-CH=NOH$

(b) $R-CO-CH=NOH \xrightarrow{2NH_2OH}$ 

(c)  $\xrightarrow{X\ COOR_1}$ 

Nelle formule che precedono R e R_1 hanno il significato precedentemente indicato e X rappresenta un atomo di alogeno e generalmente cloro.

Per quanto riguarda la sintesi dei composti (I) si rimanda anche alla seguente letteratura:

Anic soA

- Berichte, 13, 1328 (1882);

- Gazz. Chim. Ital. 81, 106, (1951).

I composti (I) della presente invenzione esplicano una elevata attività erbicida quando vengono impiegati nelle condizioni sia di pre-emergenza, che di post-emergenza delle colture a dosi pari o superiori ad una quantità di 0,1 kg/ha, fino ad un massimo pari a circa 5 kg/ha.

Inoltre l'attività erbicida dei composti (I) è altamente selettiva nei confronti delle colture appartenenti alle famiglie delle graminacee, ad esempio verso i generi frumento e mais, fino alle dosi di 3 kg/ha; a dosi superiori l'attività erbicida dei composti diventa totale.

I composti (I) della presente invenzione sono erbicidi che interferiscono sia nella fase di germinazione dei semi, sia nel successivo sviluppo delle plantule. Sono dotati di buona attività erbicida e possono pertanto essere convenientemente impiegati nel diserbo soprattutto in post-emergenza delle colture a seconda del diverso grado di selettività da queste dimostrato e del ciclo biologico delle infestanti.

I composti (I) della presente invenzione possono essere utilizzati tal quali, oppure possono essere formulati mediante le normali tecniche in soluzione, sospensione, emulsione, in polveri o granulati, secondo l'applicazione prescelta, purchè il principio attivo sia finemente suddiviso.

Applicazioni in sistema acquoso vengono condotte aggiungendo

ad acqua concentrati emulsionabili o concentrati disperdibili. Mediante l'ausilio di emulsionanti o di disperdenti si ottiene una distribuzione omogenea del principio attivo in acqua. Quali solventi possono essere utilizzati in generale idrocarburi aromatici, alcoli, chetoni, glicoli eteri ed altri.

Gli esempi sperimentali che seguono vengono riportati a scopo illustrativo e non limitativo per l'invenzione.

Esempio 1

Preparazione dell'estere cicloesilico dell'acido 4-metil-3--furazan carbammico

Viene dapprima preparato il 3-ammino-4-metil-furazano, via isonitroso-acetone, secondo il procedimento generale riportato in Berichte 13, 1328 (1882), con successiva ciclizzazione come descritto in Gazz. Chim. Ital. 81, 106, (1951).

Quindi in reattore di vetro con capacità 500 ml vengono caricati 30 g (circa 0,3 moli) di 3-ammino-4-metil-furazano. Raffreddando a 0-10°C, vengono alimentati sotto agitazione 100 g (circa 0,6 moli) di cicloesilcloroformiato. Si lascia reagire alla temperatura ambiente (circa 20°C) per un'ora e quindi si riscalda a riflusso per le successive 2 ore.

Dopo raffreddamento alla temperatura ambiente, vengono aggiunti alla massa di reazione 100 ml di acqua e si separa lo strato etereo che viene lavato due volte con 100 ml di

acqua. La fase eterea viene quindi essiccata su Na_2SO_4 anidro, si evapora l'etere ed il residuo solido ottenuto viene purificato mediante cristallizzazione da cicloesano.

Si ottiene così l'estere cicloesilico dell'acido 4-metil--3-furazan carbammico, con resa dell'80% rispetto al valore teorico, sotto forma di un prodotto bianco cristallino con punto di fusione 114-115°C.

Analisi elementare:

calcolato:	C 53,32%	H 6,71%	N 18,65%
trovato:	C 53,40%	H 6,70%	N 18,10%

L'identità del prodotto ottenuto viene confermata mediante spettroscopia NMR.

Esempi 2-13

Operando similmente all'esempio 1, vengono preparati i composti corrispondenti alla formula generale che precede, nei quali:

Esempio 2: $R = -CH_3$

$R_1 = -COOC_2H_5$

Per quanto riguarda le caratteristiche di questo composto si rimanda a: Farmaco, Ed. Sci., 26 (1971) pag. 245.

Esempio 3: $R = -CH_3$

$R_1 = -COOCH_3$

Il punto di fusione di questo composto è pari a 70-71°C (cristallizzazione da benzene-etere di petrolio)

Esempio 4: $R = -CH_3$

anic spa

$R_1 = -COO(i\text{-}C_3H_7)$

Per quanto riguarda le caratteristiche di questo composto si rimanda a: Farmaco, Ed. Sci., 26 (1971) pag. 245

Esempio 5: $R = -CH_3$

$R_1 = -COO\ C_6H_5$

Punto di fusione 91-92°C (cristallizzazione da cicloesano)

Analisi elementare:

calcolato:	C	54,97%	H	4,13%	N 19,17%
trovato:	C	55,30%	H	4,20%	N 19,40%

Esempio 6: $R = -CH_3$

$R_1 = -COO\ (i\text{-}C_4H_9)$

Per quanto riguarda le caratteristiche di questo composto si rimanda a: Farmaco Ed. Sci., 26 (1971) pag. 245

Esempio 7: $R = -CH_3$

$R_1 = -COOC_6H_{10}C(CH_3)_3$

Punto di fusione 138-139°C (cristallizzazione da cicloesano)

Analisi elementare:

calcolato:	C	59,76%	H	8,24%	N 14,93%
trovato:	C	59,60%	H	8,10%	N 14,65%

Esempio 8: $R = -CH_3$

$R_1 = -COO\ (n\text{-}C_4H_9)$

Punto di fusione 52-53°C (cristallizzazione da etere di petrolio)

Analisi elementare:

calcolato:	C	48,23%	H	6,57%	N 21,09%

trovato: C 48,00% H 6,50% N 20,90%

Esempio 9: R = $-CH_3$

R_1 = -COO (2-etilesile)

Questo prodotto è sotto forma di olio alla temperatura ambiente

Esempio 10: R = $-CH_3$

R_1 = $-COO\ CH_2\ C_6H_5$

Punto di fusione 114-115°C (cristallizzazione da cicloesano)

Esempio 11: R = $-C_6H_5$

R_1 = $-COOC_2H_5$

Punto di fusione 68-69°C (cristallizzazione da etere di petrolio)

Esempio 12: R = $-CH_3$

R_1 = -COO (sec-butile)

Punto di fusione 71-72°C (cristallizzazione da etere di petrolio)

Analisi elementare:

calcolato: C 48,24% H 6,58% N 21,09%

trovato: C 48,90% H 6,75% N 21,50%

Esempio 13: R = $-CH_3$

R_1 = -COO (allile)

Punto di fusione 53-55°C (cristallizzazione da cicloesano)

L'identità dei prodotti ottenuti negli esempi da 2 a 13 viene inoltre confermata mediante spettroscopia NMR.

Valutazione dell'attività erbicida

Tutte le piante vengono coltivate in terreni sterilizzati e fertilizzati in serra a temperatura controllata (20±5°C) e con umidità relativa 60±10%. Tutte le specie vengono inoltre coltivate in vasetti di plastica con dimensioni 22x15x6 cm.

I composti, descritti negli esempi che precedono, vengono formulati sotto forma di polvere bagnabile, o di sospensione o soluzione idroacetonica al 10% di principio attivo.

Saggio di pre-emergenza

I vasetti contenenti un numero adeguato di semi di ciascuna specie vengono trattati 24 ore dopo la semina.

Saggio di post-emergenza

Le piante vengono trattate quando hanno raggiunto lo stadio di 2-3 foglie, circa 14 giorni dopo la semina.

I trattamenti vengono condotti sia in pre-emergenza che in post-emergenza alla dose di 2 e 5 kg/ha, con pompa di precisione Oxford, alla pressione di 5 p.s.i.

La valutazione viene effettuata dopo 10 giorni dal trattamento per il saggio di post-emergenza e dopo 15-20 giorni dal trattamento per il saggio di pre-emergenza.

L'effetto del principio attivo viene valutato secondo una scala da 0 a 4, in cui:

0 = nessun danno

1 = 25% di danno

2 = 50% di danno

3 = 75% di danno

4 = 100% di danno

Nelle tabelle che seguono:

- la tabella 2 riporta le valutazioni di pre-emergenza a 5 kg/ha di principio attivo;
- la tabella 3 riporta le valutazioni di post-emergenza a 5 kg/ha di principio attivo;
- la tabella 4 riporta le valutazioni di post-emergenza a 2 kg/ha di principio attivo;

indicando così la selettività dei principi attivi, descritti negli esempi sperimentali che precedono, nei confronti delle colture più importanti e l'attività erbicida nei confronti di alcune specie vegetali.

Tabella 2

	Principio attivo			
	Es.1	Es.6	Es.12	Es.13
Beta vulgaris	4	2	2	2
Pisum sativum	4	2	0	1
Solanum licopersicum	4	2	4	4
Cichorium inthibus	4	2	4	4
Linum usatissimum	4	3	3	2
Zea mays	2	1	1	1
Lolium italicum	2	0	0	0
Avena sativa	2	1	0	0

Tabella 3

	Principio attivo												
	Es. 1	Es. 2	Es. 3	Es. 4	Es. 5	Es. 6	Es. 7	Es. 8	Es. 9	Es. 10	Es. 11	Es. 12	Es. 13
Beta vulgaris	4	4	0	4	1	4	1	2	0	3	0	4	3
Pisum sativum	4	3	0	4	2	4	2	3	0	4	0	4	2
Solanum licopersicum	4	4	2	4	1	4	2	3	0	3	2	4	4
Cicho-rium inthibus	4	4	3	4	1	4	1	4	0	3	3	4	3
Linum usatissimum	4	4	3	4	2	4	1	4	1	3	1	4	4
Zea mays	4	0	1	4	0	3	0	1	0	2	0	2	1
Lolium italicum	4	0	1	3	0	3	0	1	0	2	0	2	1
Avena sativa	4	0	0	4	0	2	0	0	0	1	0	2	1

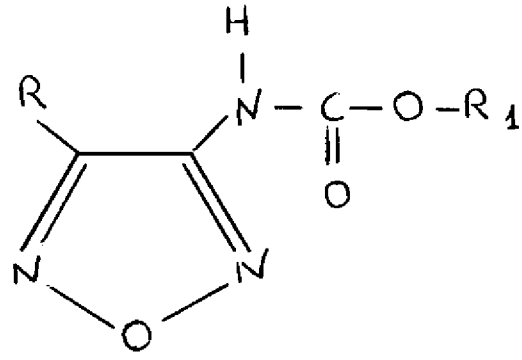
Tabella 4

	Principi attivo		
	Es.1	Es.4	Es.6
Soia	3	4	2
Riso	0	1	1
Mais	0	1	0
Avena	2	1	1
Grano	0	2	0
Bietola	4	4	4
Matricaria	4	4	4
Veronica	4	4	3
Polygonum	4	4	3
Digitaria	3	1	1
Setaria	3	1	1
Alopercurus	4	2	1

Rivendicazioni

1. Metodo per controllare in pre- o in post-emergenza la crescita delle erbe infestanti, caratterizzato dal fatto di applicare al terreno infestato una quantità efficace di almeno un composto erbicida, scelto tra quelli defini-

bili mediante la seguente formula generale:



dove:

R è un gruppo alchile, lineare o ramificato, con da 1 a 6 atomi di carbonio, o il gruppo fenile (eventualmente sostituito con alogeno, alchile, alogenoalchile, nitro e alcossi);

R_1 è un gruppo alchile, lineare o ramificato (eventualmente sostituito con alogeno (i), fenile eventualmente sostituito), un gruppo alchenile, un gruppo alchinile, un gruppo cicloalchile, o il gruppo fenile (eventualmente sostituito con alogeno, alchile, alogeno alchile, nitro o alcossi).

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si applica al terreno una quantità da 0,1 a 5 kg/ha di composto erbicida.

3. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'applicazione del composto erbicida avviene nel periodo di post-emergenza.

4. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal

fatto che il composto erbicida viene formulato in forma di soluzione, sospensione, emulsione, polvere o granulato.

ANIC S.p.A.

29 MAR. 1983

MINISTERO dell'INDUSTRIA del COMMERCIO e dell'ARTIG.to
MILANO
UFF. PROV. IND. COMM. E ART.