

OXON ITALIA S.P.A.

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE 5-IMINO-METIL-HALO-ACIL-
-OXAZOLIDINAS COM ACÇÃO INIBIDORA DA FITOTOXICIDA-
DE DE HERBICIDAS E DE COMPOSIÇÕES HERBICIDAS QUE
AS CONTÊM"

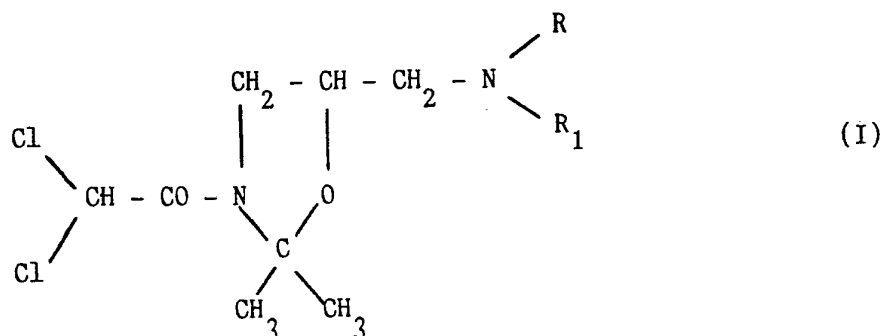
Conhecem-se numerosos herbicidas de tiol-carbamato e de acetanilida que são altamente eficazes contra as ervas daninhas que infestam os campos de milho. Contudo, estes herbicidas são frequentemente fitotóxicos em relação ao milho. Por outro lado, as ervas daninhas mais difíceis de destruir não são suficientemente controladas pelos herbicidas que são menos fitotóxicos em relação ao milho, como acontece com alguns derivados da S-triazina ou de famílias de ureia substituída.

Por conseguinte é muito importante proporcionar antídotos particularmente eficazes para inibirem a fitotoxidade dos tiol-carbamatos e acetanilidas utilizados como herbicidas selectivos para o milho.

Sabe-se pela literatura que existem várias classes de produtos que possuem esta acção inibidora. Entre os compostos descritos na literatura e ensaiados com sucesso (EP 0021759 ou a Patente Inglesa 2043447) existem diversas halo-acil-oxazolídinas substituídas.

A presente invenção refere-se a uma família de halo-acil-oxazolídina que nunca antes foi descrita na literatura, nomeadamente as 5-imino-metil-halo-acil-oxazolídinas que possuem

a fórmula geral:



na qual

E representa um grupo alquilo comportando 1 a 8 átomos de carbono, alcenilo, ciclo-hexilo ou aril-alquilo;

R₁ representa um grupo alquilo com 1 a 8 átomos de carbono, alcenilo, ciclo-hexilo ou aril-alquilo;

sendo R e R₁ adequados para formar um grupo de fórmula geral
-(CH₂)_n.

Estes compostos são muito eficazes como antidotos ou inibidores da fitotoxicidade relativamente aos herbicidas de tiol-carbamato, tais como:

di-propyl-S-ethyl-thio-carbamate (EPTC)

di-isobutil-S-etil-tiol-carbamato (Butilato)

d¹-propyl-S-propyl-thiol-carbamato (Vernolato),

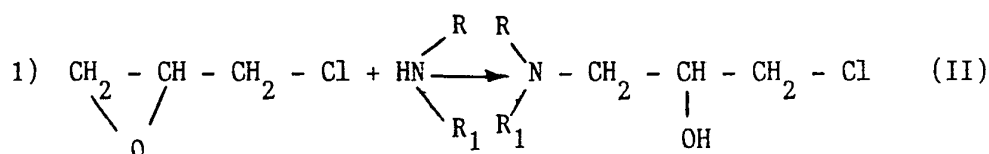
e relativamente aos herbicidas de acetanilida, tais como:

2-chloro-N-(ethoxymethyl)-2'-methyl-6'-ethylacetanilide
(ACETOSIOR)

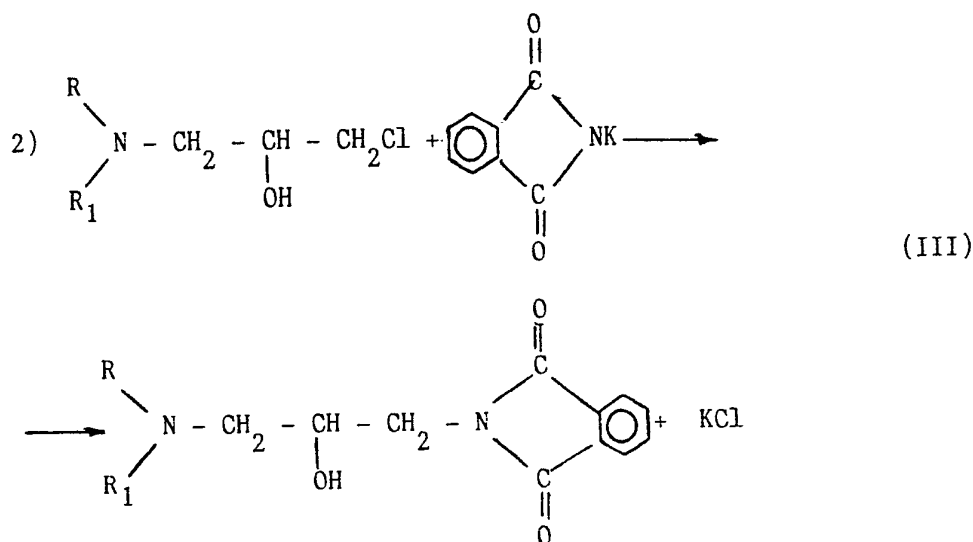
4.

2-cloro-N-(pirazol-1-il-metil)-2',6'-dimetil-acetanilida
(METAZACLOP)

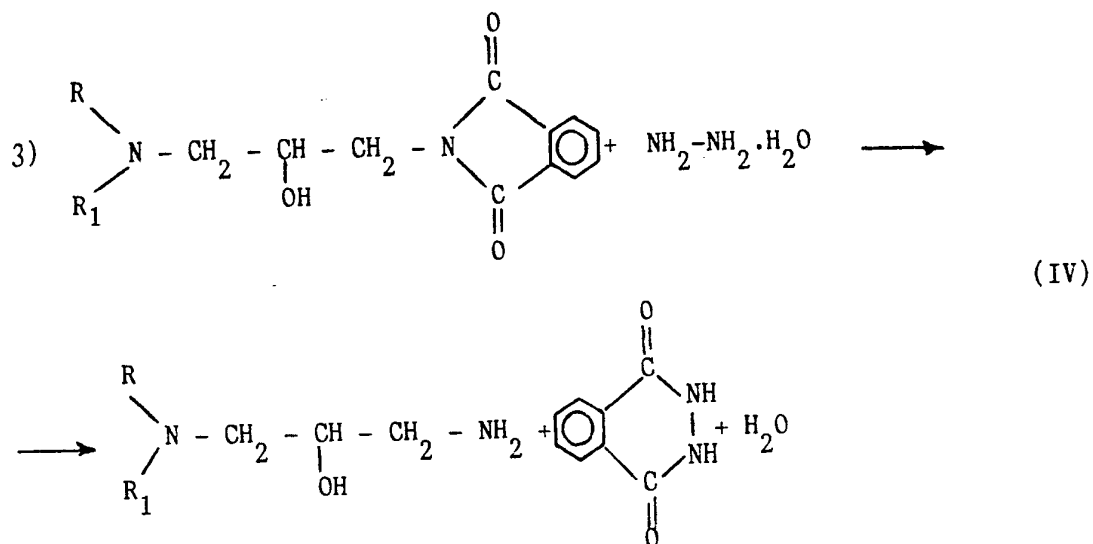
Os compostos de fórmula geral I, de acordo com a presente invenção preparam-se de acordo com as reacções seguintes:



A reacção 1) entre a epícloridrina e a amina secundária efectua-se durante 1-5 horas, a uma temperatura entre 70°C e 100°C, sem necessidade de utilização de dissolventes.

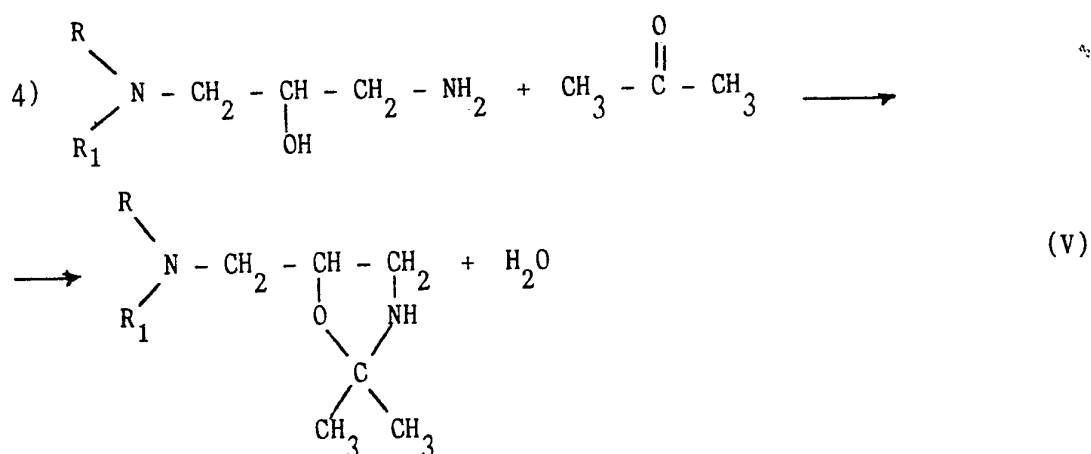


A reacção 2) entre o composto de fórmula geral II e a ftalimida de potássio, efectua-se no seio de um álcool, a uma temperatura compreendida entre 65°C e 80°C, durante 5-10 horas.

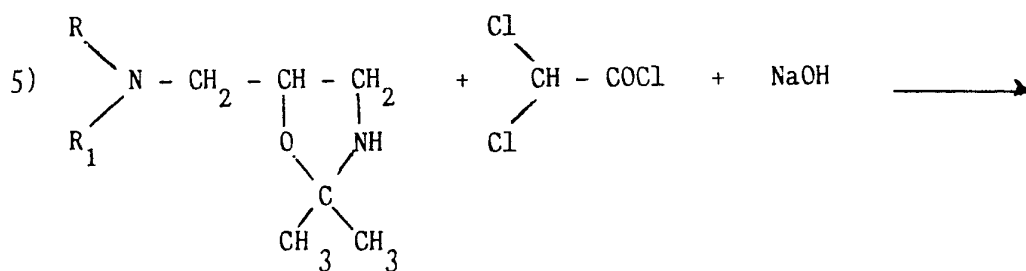


A reacção 3) entre o composto de fórmula geral III e a hidrazina efectua-se no seio de um álcool, a uma temperatura compreendida entre 65°C e 80°C, durante 2-4 horas.

...



A reacção 4) entre o composto de fórmula geral IV e a acetona, efectua-se por destilação azeotrópica da água formada, utilizando um dissolvente orgânico adequado para formar uma mistura azeotrópica com a água.



A reacção 5) entre o composto de fórmula geral V e o cloreto de dicloro-acetilo, efectua-se no seio de um dissolvente orgânico, normalmente aquele que foi utilizado na reacção 4) anterior, na presença de um agente de fixação ácido (NaOH, KOH, aminas terciárias ou outros), a uma temperatura compreendida entre -10°C e $+10^{\circ}\text{C}$, no decurso de 15 minutos a uma hora.

Os compostos de fórmula geral I podem misturar-se com as substâncias herbicidas activas atrás referidas, para se obter novas composições herbicidas selectivas para as culturas do milho.

Estas composições herbicidas também podem conter outros herbicidas selectivos para o milho tais como os herbicidas de S-triazina (por exemplo atrazina, simazina, terbutilazina, cianazina), herbicidas de ureia substituída (por exemplo o linuron, meta-benzo-tiazuron), herbicidas de dinitro-anilina (por exemplo pendimetalin), ou outros herbicidas.

Estas composições herbicidas obtêm-se misturando e eventualmente triturando as substâncias activas com adjuvantes e substâncias inertes, e podem formular-se como líquidos emulsificáveis com água ou como suspensões fluídas (por exemplo "composições fluidificáveis" em água ou em solvente orgânico). Também se podem preparar na forma de compostos granulares ou de pós secos ou molháveis. Os métodos de formulação para tais composições herbicidas são bem conhecidos pelos especialistas na matéria, e bem assim o tipo de substâncias inertes (líquidas ou sólidas) que se utilizam e a maioria dos diversos adjuvantes adequados.

A proporção entre os compostos de antídoto de fórmula ge-

ral I e as substâncias herbicidas de tiol-carbamato e/ou acetanilida activas, fitotóxicas para o milho, pode variar dentro de limites muito amplos, mas geralmente está compreendida entre 1:1 e 1:160.

As composições herbicidas que contêm compostos de fórmula geral I com herbicidas de tiol-carbamato e/ou acetanilida podem utilizar-se antes de se semear o milho, geralmente por incorporação no solo, por meio de equipamento adequado, ao passo que as composições herbicidas que contêm compostos de fórmula geral I e herbicidas de acetanilidas também se podem utilizar na superfície do solo depois de se semear o milho, sem incorporação posterior, mas sendo necessário tomar o cuidado de as utilizar decorridos apenas alguns dias após a sementeira (de qualquer modo antes do nascimento das ervas daninhas, isto é, logo que apareçam à superfície do solo).

As composições herbicidas atrás referidas distribuem-se sobre os campos de milho com equipamento adequado, de modo a aplicar uma quantidade total de herbicidas mais antídotos, que pode variar entre 1 e 17 quilogramas de substâncias activas por hectare.

Um método adicional de aplicação dos compostos de antídoto de fórmula geral I consiste em tratar os grãos de milho antes da sementeira e semeando depois os grãos tratados com compostos de antídotos, em campos previamente mondados com herbicidas fitotóxicos de tiol-carbamato/ou acetanilida, ou em campos que ainda estejam para ser mondados, depois da sementeira, com herbicidas de acetanilida fitotóxicos.

Os compostos de fórmula geral I quando se utilizam para tratamento das sementes, formulam-se em adequadas composições líquidas, fluídas ou em pó, constituídas por substâncias activas misturadas com líquidos ou sólidos inertes e/ou adjuvantes, bem conhecidos pelos especialistas na matéria, contendo as composições entre 1 e 99% de substâncias activas.

As preparações obtidas por este processo aplicam-se às sementes com equipamento normalizado disponível na agricultura, utilizando entre 12,5 gramas e 400 gramas de antídotos por 100 quilogramas de sementes.

Os exemplos apresentados a seguir permitem ilustrar melhor a presente invenção, mas não a limitam de forma alguma.

EXEMPLO 1 DE PREPARAÇÃO

Preparação de 2,2-dimetil-N-dicloro-acetil-5-di-isobutílo-amino-metil-oxazolidina

Faz-se reagir 129,2g de di-isobutílo-amina, durante 3 horas, a 80°C, com 101,7g de epícloridrina.

Após a purificação por destilação, obtém-se 199,5g de N-(3-cloro-2-cl)-propil-di-isobutílo-amina. Depois faz-se reagir este produto, a 80°C durante 10 horas, com 166,5g de ftalimida de potássio em 450ml de etanol anidro. Depois de se filtrar o cloreto de potássio formado, concentra-se o produto e deixa-se cristalizar.

Obtém-se 261g de N-(3-di-isobutílo-amino-2-cl-propil)-ftalimida. Faz-se a hidrólise do produto obtido por reacção, a 80°C durante 3 horas, no seio de 1 600ml de etanol, com 44,1g

de mono-hidrato de hidrazina.

Após a acidificação com ácido clorídrico, destila-se o álcool etílico e adiciona-se água. Separa-se a ftal-hidrazida por filtração. A partir dos lícores-mãe recupera-se a 3-di-isobutyl-2-cl-propyl-amina alcalinizando-a com NaOH e extraíndo com tolueno.

Depois de se secar o extracto de tolueno, adicionam-se 91g de acetona e aquece-se a mistura até à ebulição, destilando azeotropicamente a água formada na reacção.

Deste modo obtém-se uma solução toluénica de 0,2-dimetil-5-di-isobutyl-amino-metil-oxazolidina, a qual se faz reagir com 121g de cloreto de dicloro-acético e 110g de NaOH a 30%, durante 30 minutos a 0-5°C.

Adiciona-se água para dissolver o cloreto de sódio que se forma. Separa-se a camada orgânica da camada aquosa e remove-se o dissolvente por destilação, para se obter 235g de 2,2-dimetil-3-dicloro-acetil-5-di-isobutyl-amino-metil-oxazolidina, sob a forma de um óleo amarelo acastanhado, que é parcialmente sólido à temperatura ambiente.

As análises de IV, RMN, cromatografia elementar e em fase gasosa confirmaram a estrutura do produto obtido. Este produto refere-se seguidamente pelo número de código 0134.

EXEMPLOS 2-9 DE PREPARAÇÃO

Prepararam-se os produtos seguintes utilizando o processo descrito no Exemplo 1:

2,2-dimetil-3-dicloro-acetil-5-etil-ciclo-hexilamino-metil-oxazo-

4.

* l'idina

Obteve-se 200,1g (número de código: 0 135)

2,2-dimetil-3-dicloro-acetil-5-dimetil-amino-metil-oxazolidina

obteve-se 248,5g (número de código: 0 170)

2,2-dimetil-3-dicloro-acetil-5-di-n-octil-amino-metil-oxazolidina

obteve-se 203,8g (número de código: 0 171)

2,2-dimetil-3-dicloro-acetil-5-di-n-propil-amino-metil-oxazolidina

obteve-se 139,8g (número de código: 0 187)

2,2-dimetil-3-dicloro-acetil-5-di-sec-butil-amino-metil-oxazolidina

obteve-se 215,4g (número de código: 0 182)

2,2-dimetil-3-dicloro-acetil-5-dialil-amino-metil-oxazolidina

obteve-se 77,04g (número de código: 0 186)

EXEMPLO 1 DE FORMULAÇÃO

Misturam-se as substâncias seguintes num misturador de líquidos:

EPIC técnico a 95%	758g
0 134 técnico a 95%	63g
SOITEM* 115	100g
Adapta dissolvente	até perfazer um litro

*) Emulsionante produzido por SOITEM-Milão

Obtém-se uma composição herbicida líquida emulsionável em água para aplicação antes da sementeira de campos de milho, por incorporação no solo.

4.

EXEMPLO 2 DE FORMULAÇÃO

Misturaram-se as seguintes substâncias:

Butilato técnico a 96%	750g
OL34 Técnico a 95%	32g
GERONOL* FF 43	75g

Nafta dissolvente até perfazer um litro

*Produto emulsionante produzido por GERONAZZO-Milão

Obteve-se uma composição herbicida líquida, emulsionável em água, para ser aplicada por incorporação nos campos de milho, antes das sementeiras.

EXEMPLO 3 DE FORMULAÇÃO

Misturam-se as seguintes substâncias:

Acetoclor técnico a 95%	532g
OL34 técnico a 95%	53g
SOITEM* 999	20g
SOITEM* 101	30g

Monoclorobenzeno até perfazer 1 litro

Obtém-se um herbicida líquido emulsionável em água, para aplicação antes da sementeira ou depois da sementeira, mas antes de aparecerem as ervas daninhas nos campos de milho.

*) Emulsionantes produzidos por SOITEM-Milão

EXEMPLO 4 DE FORMULAÇÃO

Misturaram-se as substâncias seguintes:

OL34 técnico a 95%	263g
--------------------	------

GERONOL* 554E

100g

Xilol

até perfazer 1 litro

*) Emulsificante produzido por GERONAZZO-Milão

Obtém-se um líquido emulsionável em água, o qual se pode utilizar para tratamento das sementes.

Podem obter-se composições análogas utilizando os compostos dos Exemplos 2-9 da preparação.

EXEMPLO DE APLICAÇÃO 1

As emulsões aquosas dos herbicidas indicados na Tabela A espalharam-se sobre vasos de plástico contendo um solo de argila arenosa, misturando-se as emulsões antes de se utilizarem com emulsões aquosas dos compostos de fórmula geral I, preparados de acordo com os Exemplos de Formulação anteriores, e variando as quantidades amplamente.

Depois de se espalharem as misturas de herbicidas e de compostos de fórmula geral I, fez-se a incorporação destes produtos, misturando-os com o solo a uma profundidade de 10cm.

Depois semeou-se milho ALBION em conjuntos com as sementes de ervas daninhas, e conservaram-se os vasos numa estufa a temperaturas adequadas para o desenvolvimento do milho e das ervas daninhas, regando de dois em dois dias.

Trinta dias após a sementeira observou-se o nível de fitotoxicidade sobre o milho e sobre as ervas daninhas que aparecem à superfície do solo, estimando-se o referido nível de acordo com a escala E.W.R.S. (European Weed Research Society) (Sociedade Europeia para a Pesquisa sobre Ervas Daninhas), do modo seguinte:

Nível 1 = ausência de fitotoxidade, plantas saudáveis

- " 2 = cerca de 2,5% de fitotoxidade
- " 3 = cerca de 5% de fitotoxidade
- " 4 = cerca de 10% de fitotoxidade
- " 5 = cerca de 15% de fitotoxidade
- " 6 = cerca de 25% de fitotoxidade
- " 7 = cerca de 35% de fitotoxidade
- " 8 = cerca de 62,5% de fitotoxidade
- " 9 = plantas totalmente destruídas

Na Tabela A, as ervas daninhas consideradas são:

1. *Echinochloa crus galli*
2. *Setaria viridis*
3. *Amaranthus retroflexus*
4. *Chenopodium album*

TABELA A

Resultados dos níveis 1-9 de fitotoxidade observados 30 dias após a sementeira - pelo método E.W.R.S. - no milho ALBION e em diversas ervas daninhas semeadas no solo tratado com diversas misturas de herbicidas e compostos de fórmula geral I.

TABELA A

Herbicida	Quantidade	Composto	Quantidade	Fitotoxicidade 1-9 E.W.R.S.				
				Milho	Ervas Daninhas			
	Kg/ha	form. I	Kg/ha		1.	2.	3.	4.
EPTC	16+	0 134	1.6	1	9	9	9	9
"	16+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	16+	"	0.1	2	9	9	9	9
EPTC	16+	0 135	1.6	1	9	9	9	9
"	16+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	16+	"	0.1	3	9	9	9	9
EPTC	16+	0 187	1.6	1	9	9	9	9
"	16+	"	0.4	2	9	9	9	9
"	16+	"	0.1	3	9	9	9	9
EPTC	16	-	-	8	9	9	9	9
EPTC	8+	0 134	1.6	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.1	1	9	9	9	9
EPTC	8+	0 135	1.6	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.1	2	9	9	9	9
EPTC	8+	0 187	1.6	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.1	2	9	9	9	9
EPTC	8	-	-	7	9	9	9	9

TABELA A (continuação)

Herbicide	Quantidade kg/ha	Composto form. I	Quantidade kg/ha	Fitotoxicidade 1-9 E.W.P.S.				
				Milho	Ervas Daninhas 1. 2. 3. 4.			
Butilato	8+	0 134	1.6	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.1	1	9	9	9	9
Butilato	8+	0 135	1.6	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.1	1	9	9	9	9
Butilato	8+	0 187	1.6	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.1	1	9	9	9	9
Butilato	8	-	-	5	9	9	9	9
Vernolato	8+	0 134	1.6	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.1	2	9	9	9	9
Vernolato	8	-	-	6	9	9	9	9
Acetoclor	4+	0 134	1.6	1	9	9	9	9
"	4+	"	0.4	2	9	9	9	9
"	4+	"	0.1	3	9	9	9	9
Acetoclor	4+	0 135	1.6	1	9	9	9	9

TABELA A (continuação)

Herbici- da	Quantida- de	Composto	Quantida- de	Fitotoxicidade 1-9E.W.R.S.				
				Milho	Ervas Daninhas			
	Kg/ha	form. I	Kg/ha		1.	2.	3.	4.
Aceto- clor	4+	0 135	0.4	3	9	9	9	9
"	4+	"	0.1	4	9	9	9	9
Aceto- clor	4+	0 187	1.6	2	9	9	9	9
"	4+	"	0.4	2	9	9	9	9
"	4+	"	0.1	4	9	9	9	9
Aceto- clor	4	-	-	6	9	9	9	9
Aceto- clor	2+	0 134	1.6	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.1	2	9	9	9	9
Aceto- clor	2+	0 135	1.6	2	9	9	9	9
"	2+	"	0.4	3	9	9	9	9
"	2+	"	0.1	3	9	9	9	9
Aceto- clor	2+	0 187	1.6	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.4	2	9	9	9	9
"	2+	"	0.1	3	9	9	9	9
Aceto- clor	2	-	-	5	9	9	9	9
amostra não tratada		-	-	1	1	1	1	1

Os resultados apresentados na Tabela A indicam claramente que as misturas de compostos de fórmula geral I com herbicidas, as quais são normalmente fitotóxicas em relação ao milho quando não contêm os compostos de fórmula geral I, eliminam a fitotoxicidade em relação ao milho ou reduzem-na para níveis desprezíveis sem reduzir a eficácia em relação às ervas daninhas.

EXEMPLO DE APLICAÇÃO 2

Semou-se milho da variedade DEKALB XL 69 e sementes de diversas ervas daninhas em vasos de plástico contendo solo de argila arenosa - conservadas numa estufa e regadas de dois em dois dias - e no dia seguinte espalhou-se sobre a superfície do solo misturas de emulsões aquosas de acetoclor e de emulsões aquosas de compostos de fórmula geral I, preparados de acordo com os exemplos de formulação anteriores, variando as quantidades amplamente.

Trinta dias após a sementeira, estimou-se a fitotoxicidade em relação ao milho e às ervas daninhas na escala de 1 a 9 pelo método E.W.R.S. (conforme descrito em pormenor no exemplo anterior). Os resultados observados apresentam-se na Tabela B, na qual os números de código dos compostos têm o mesmo significado dos da Tabela A anterior.

TABELA B

Níveis 1-9 de fitotoxicidade estimados pelo método E.W.R.S. trinta dias após a sementeira, tendo-se utilizado misturas

4.

herbicidas de acetoclor e de compostos de fórmula geral I, no dia a seguir à sementeira.

Herbicida	Quantidade	Composto	Quantidade	Fitotoxidade 1-9 E.W.R.S.				
				Milho	Ervas Daninhas			
	Kg/ha	form. I	Kg/ha		1.	2.	3.	4.
Aceto-clor	2+	0 134	1.6	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.1	3	9	9	9	9
Aceto-clor	2+	0 135	1.6	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.4	2	9	9	9	9
"	2+	"	0.1	4	9	9	9	9
Aceto-clor	2+	0 187	1.6	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.1	3	9	9	9	9
Aceto-clor	2	-	-	6	9	9	9	9
Aceto-clor	1+	0 134	1.6	1	9	9	9	9
"	1+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	1+	"	0.1	1	9	9	9	9
Aceto-clor	1+	0 135	1.6	1	9	9	9	9
"	1+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	1+	"	0.1	3	9	9	9	9
Aceto-clor	1+	0 187	1.6	1	9	9	9	9
"	1+	"	0.4	1	9	9	9	9

TABELA B (continuação)

Herbicida	Quantidade	Composto	Quantidade	Fitotoxicidade 1-9 E.W.R.S.				
	Kg/ha	form. I	Kg/ha	Milho	Ervas Daninhas			
					1.	2.	3.	4.
Aceto-clor	1+	0 187	0.1	2	9	9	9	9
Aceto-clor	I	-	-	5	9	9	9	9
Metaza-clor	1+	0 134	1.6	1	9	9	9	9
"	1+	"	0.4	1	9	9	9	9
"	1+	"	0.1	2	9	9	9	9
Metazoclor	1	-	-	6	9	9	9	9

Os resultados apresentados na Tabela B indicam claramente que os compostos de fórmula geral I eliminam a fitotoxicidade do acetoclor ou reduzem-na para níveis desprezíveis quando utilizados após a sementeira, mas antes do milho e das ervas daninhas aparecerem, sem reduzir a eficácia do herbicida em relação às ervas daninhas.

EXEMPLO DE APLICAÇÃO 3

Espalharam-se diversas quantidades de emulsões aquosas de herbicidas fitotóxicos em relação ao milho - conforme se indica na Tabela C seguinte - sobre vasos de plástico contendo solo de argila arenosa, nos quais se semearam sementes de ervas daninhas, fazendo-se depois a incorporação dos referidos herbicidas no solo a uma profundidade de 10cm.

Trataram-se separadamente grãos de milho da variedade ISCHIA com emulsões aquosas de compostos de fórmula geral I preparados conforme se indica nos exemplos de formulação antecedentes, utilizando quantidades decrescentes de compostos por unidade de peso dos grãos.

Semeiam-se estes grãos, tratados com compostos de antídoto, em vasos tratados com os diversos herbicidas, e avaliam-se os níveis 1-9 de fitotoxicidade em relação ao milho e às ervas daninhas, decorridos 30 dias pelo método E.W.R.S. (conforme descrito em pormenor no Exemplo de Aplicação 1).

Os resultados observados apresentam-se na Tabela C, na qual os números de código dos compostos têm os mesmos significados das Tabelas A e B.

TABELA C

Níveis de fitotoxicidade 1-9 avaliados pelo método E.W.R.S., 30 dias após a sementeira, utilizando misturas herbicidas de acetoclor e de compostos de fórmula geral I, no dia a seguir à sementeira.

TABELA C (continuação)

Herbicide da	Quantidade	Composto	Quantidade	Fitotoxicidade 1-9 E.W.R.S.				
				Milho	Ervas Daninhas			
					1.	2.	3.	4.
	Kg/ha	form. I	Kg/ha					
EPTC	16+	0 134	0.4	1	9	9	9	9
"	16+	"	0.2	1	9	9	9	9
"	16+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	16+	"	0.0125	2	9	9	9	9
EPTC	16+	0 135	0.2	1	9	9	9	9
"	16+	"	0.05	2	9	9	9	9
"	16+	"	0.0125	3	9	9	9	9
EPTC	16+	0 187	0.2	1	9	9	9	9
"	16+	"	0.05	2	9	9	9	9
"	16+	"	0.0125	4	9	9	9	9
EPTC	16	-	-	8	9	9	9	9
EPTC	8+	0 134	0.2	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.0125	1	9	9	9	9
EPTC	8+	0 135	0.2	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.0125	1	9	9	9	9
EPTC	8+	0 187	0.2	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.05	2	9	9	9	9
"	8+	"	0.0125	3	9	9	9	9
EPTC	8	-	-	7	9	9	9	9

TABELA C (continuação)

Herbicida	Quantidade Kg/ha	Composto form. I	Quantidade Kg/ha	Fitotoxicidade 1-9 E.W.R.S.				
				Milho	Ervas Daninhas			
					1.	2.	3.	4.
Butilato	8+	0 134	0.2	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.0125	1	9	9	9	9
Butilato	8+	0 135	0.2	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.0125	2	9	9	9	9
Butilato	8+	0 187	0.2	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.0125	2	9	9	9	9
Butilato	8	-	-	4	9	9	9	9
Vernolato	8+	0 134	0.2	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	8+	"	0.0125	2	9	9	9	9
Vernolato	8	-	-	6	9	9	9	9
Aceto- clor	4+	0 134	0.4	1	9	9	9	9
"	4+	"	0.2	1	9	9	9	9
"	4+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	4+	"	0.0125	2	9	9	9	9
Aceto- clor	4+	0 135	0.2	1	9	9	9	9
"	4+	"	0.05	2	9	9	9	9

4.

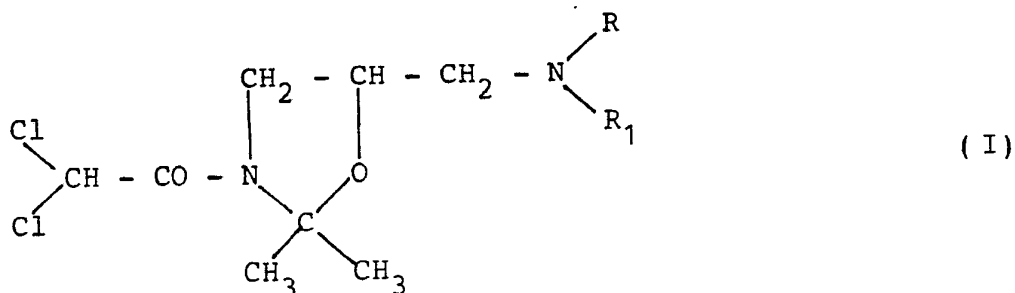
TABELA C (continuação)

Herbicida	Quantidade Kg/ha	Composto form. I	Quantidade Kg/ha	Fitotoxicidade 1-9 E.W.R.S.				
				Milho	Ervas Daninhas 1. 2. 3. 4.			
Aceto- clor	4+	0 135	0.0125	4	9	9	9	9
Aceto- clor	4+	0187	0.2	1	9	9	9	9
"	4+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	4+	"	0.0125	3	9	9	9	9
Aceto- clor	4	-	-	7	9	9	9	9
Aceto- clor	2+	0 134	0.2	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.0125	1	9	9	9	9
Aceto- clor	2+	0 135	0.2	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.0125	2	9	9	9	9
Aceto- clor	2+	0 187	0.2	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.05	1	9	9	9	9
"	2+	"	0.0125	2	9	9	9	9
Aceto- clor	2	-	-	5	9	9	9	9

Os resultados apresentados na Tabela C indicam claramente que os compostos de fórmula geral I, quando aplicados diretamente aos grãos de milho, eliminam ou reduzem para níveis desprezíveis a fitotoxicidade dos herbicidas de tiol-carbamato ou de acetanilida, utilizados antes de se semear o milho e incorporados no solo, sem reduzir a sua eficácia em relação às ervas daninhas.

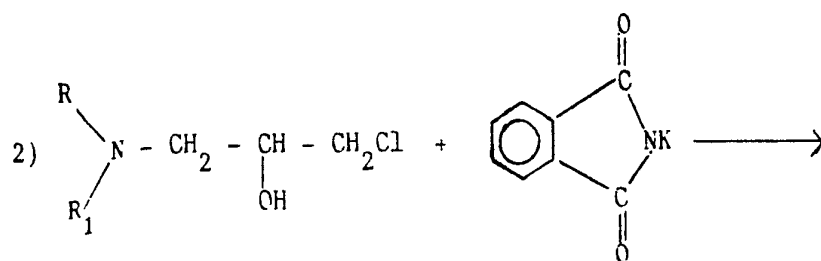
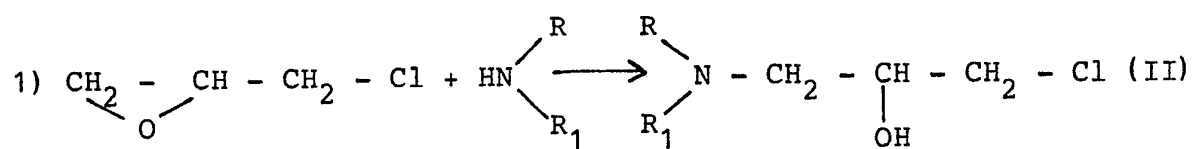
Reivindicações

1.- Processo para a preparação de compostos de fórmula geral

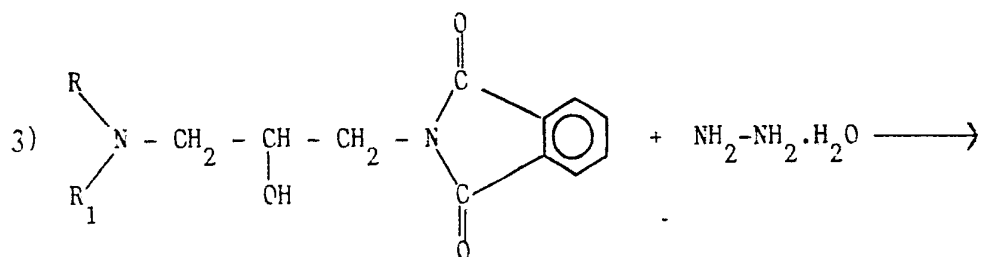
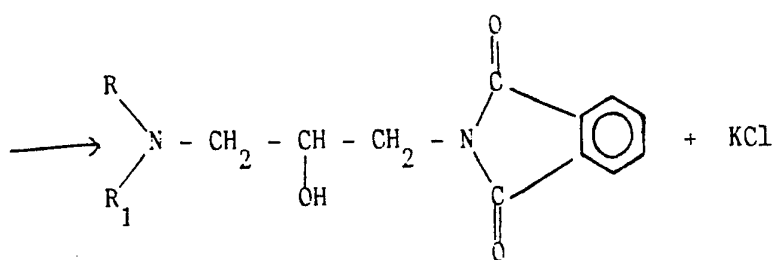


na qual R representa um grupo alquilo com 1 a 8 átomos de carbono, alcenilo, ciclo-hexilo ou aril-alquilo; R₁ representa um grupo alquilo com 1 a 8 átomos de carbono, alcenilo, ciclo-hexilo ou aril-alquilo; sendo R e R₁ adequados para formar um grupo de fórmula geral -(CH₂)_n; caracterizado pelo facto de se efectuarem as reacções seguintes:

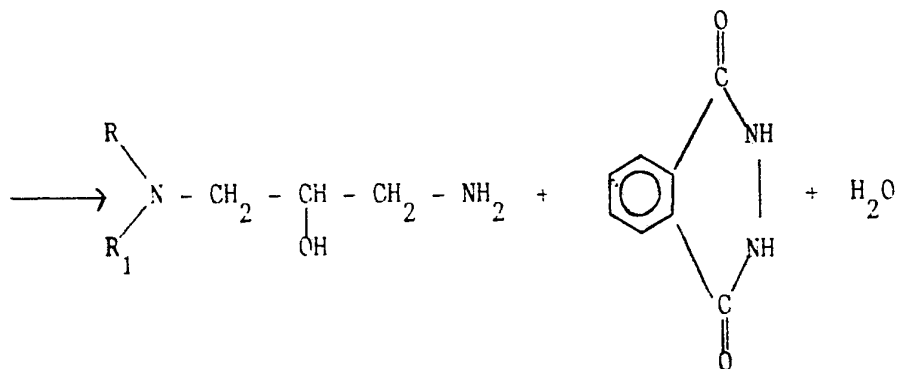
4.



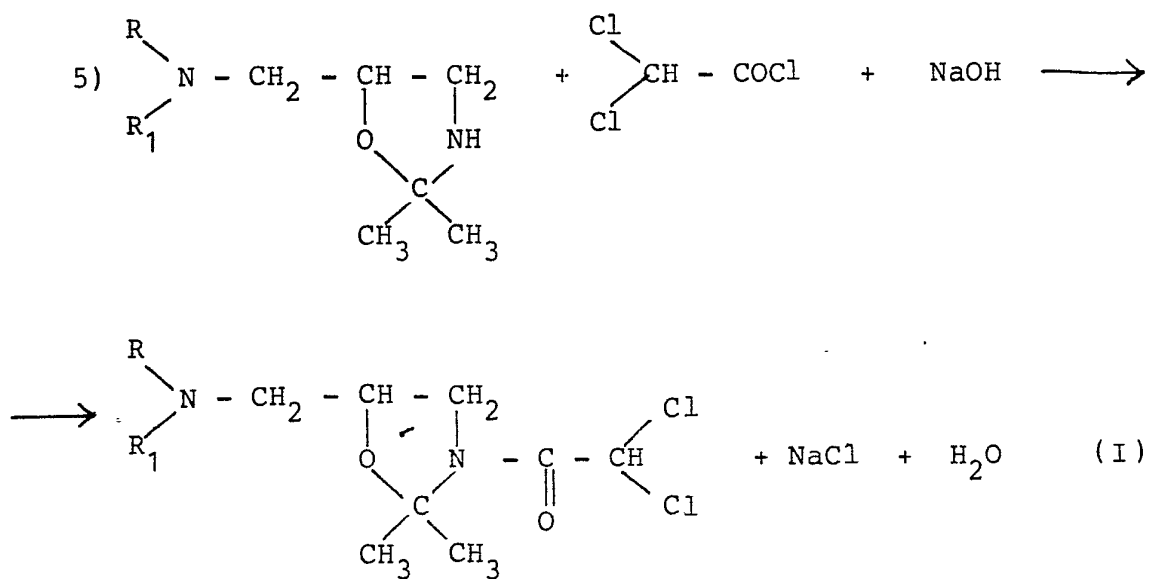
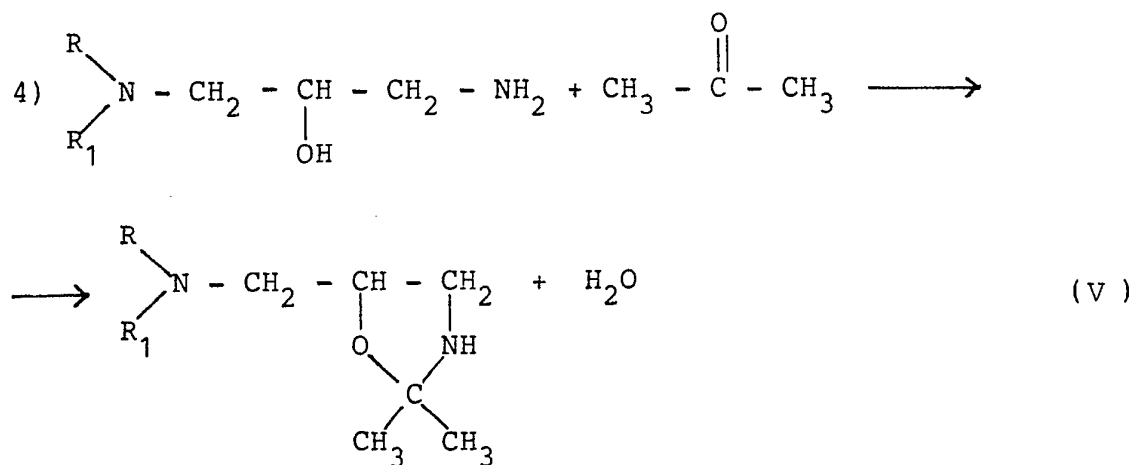
(III)



(IV)



4.



2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção entre a epicloridrina e a amina secundária durante 1-5 horas a uma temperatura compreendida entre 70°C e 100°C, sem a necessidade de utilização de dissolventes.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo facto de se efectuar a reacção entre o composto de fórmula geral II e a ftalimida de potássio no seio de um álcool a uma temperatura compreendida entre 65°C e 80°C , no decurso de 5 a 10 horas.

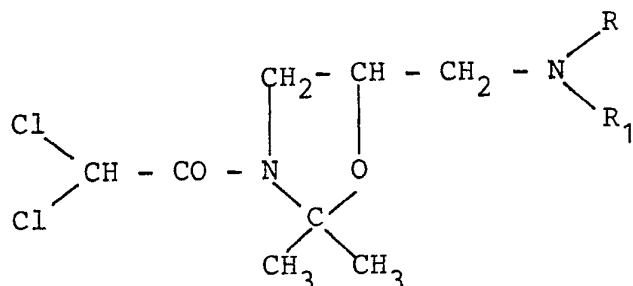
4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção entre o composto de fórmula geral III e a hidrazina no seio de um álcool a uma temperatura compreendida entre 65°C e 80°C , no decurso de 2 a 4 horas.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção entre o composto de fórmula geral IV e a acetona mediante destilação azeotrópica da água formada, utilizando um dissolvente orgânico adequado para formar uma mistura azeotrópica com a água.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção entre o composto de fórmula geral V e o cloreto de dicloro-acetilo no seio de um dissolvente orgânico, normalmente aquele que se utilizou na reacção 4) anterior, na presença de um agente de fixação de ácido (NaOH, KOH, aminas terciárias e outros), a uma temperatura compreendida entre -10°C e $+10^{\circ}\text{C}$, no decurso de 15 minutos a 1 hora.

7.- Processo para a preparação de uma composição herbicida selectiva para o milho, caracterizado pelo facto de se misturar

uma quantidade efectiva de um composto de fórmula geral



I

na qual R representa um grupo alquilo com 1 a 8 átomos de carbono, alcenilo, ciclo-hexilo ou aril-alquilo; R₁ representa um grupo alquilo com 1 a 8 átomos de carbono, alcenilo, ciclo-hexilo ou aril-alquilo; sendo R e R₁ adequados para formar um grupo de fórmula geral $-(CH_2)_n-$, como ingrediente activo, preparado pelo processo de acordo com a reivindicação 1, com herbicidas de tiol-carbamato e/ou acetanilida e substâncias inertes.

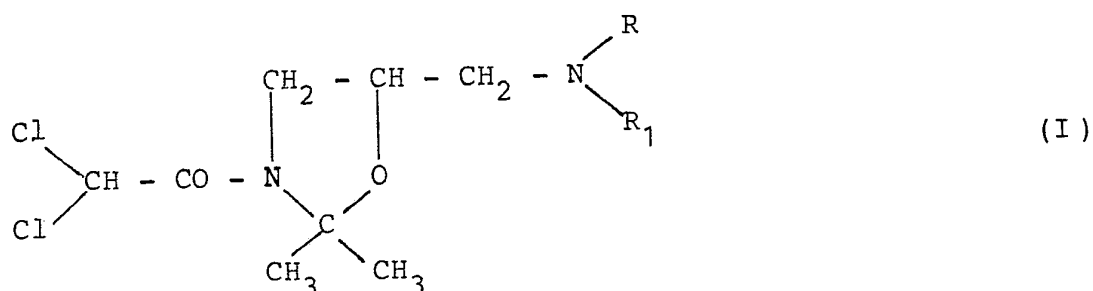
8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de se utilizar como composto de fórmula geral I a 2,2-dimetil-3-dicloro-acetil-5-di-isobutil-amino-metil-oxazolidina e como herbicida o di-propil-S-etil-tiol-carbamato.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de se utilizar como composto de fórmula geral I a 2,2-dimetil-3-dicloro-acetil-5-di-isobutil-amino-metil-oxazolidina e como herbicida o di-isobutil-S-etil-tiol-carbamato.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracteriza-
do pelo facto de se utilizar como composto de fórmula geral I a
2,2-dimetil-3-dicloro-acetil-5-di-isobutil-amino-metil-oxazolidina
e como herbicida a 2-cloro-N-(etoxi-metil)-2'-metil-6'-etil-aceta-
nilida.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracteriza-
do pelo facto de a proporção entre os compostos de fórmula geral
I e os herbicidas de tiol-carbamato e/ou acetanilida estar compre-
endida entre 1:1 e 1:160.

12.- Método para a monda selectiva de culturas de milho, caracterizado pelo facto de se utilizar - em quantidades variáveis de 1 a 17 Kg/ha de substâncias activas - uma composição herbicida contendo compostos de fórmula geral



na qual R representa um grupo alquilo com 1 a 8 átomos de carbono, alcenilo, ciclo-hexilo ou aril-alquilo; R₁ representa um grupo alquilo com 1 a 8 átomos de carbono, alcenilo, ciclo-hexilo ou aril-alquilo; sendo R e R₁ adequados para formar um grupo de fórmula geral $-(CH_2)_n-$.

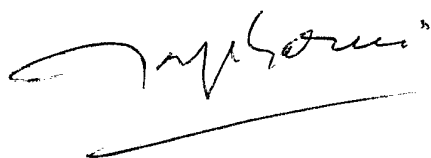
4.

em conjunto com herbicidas de tiol-carbamato e/ou acetanilida e substâncias inertes.

13.- Processo para a preparação de composições apropriadas para o tratamento de grãos de milho, caracterizado pelo facto de se misturar uma quantidade efectiva, compreendida entre 1 e 99 %, de um composto de fórmula geral I, como ingrediente activo, preparado pelo processo de acordo com a reivindicação 1, com veículos e/ou diluentes adequados.

Lisboa, 16 de Julho de 1987

Agente Oficial do Proprietário Industrial

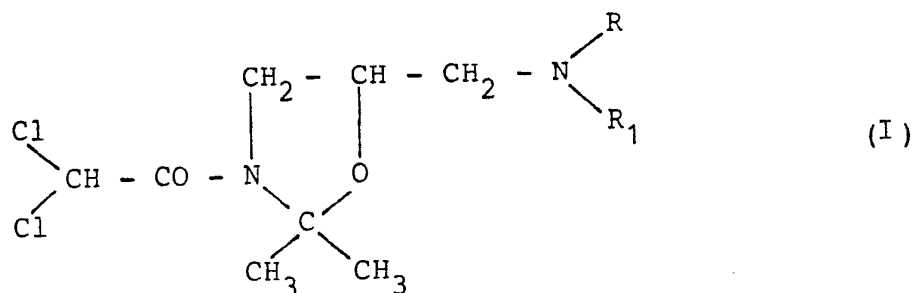


4.

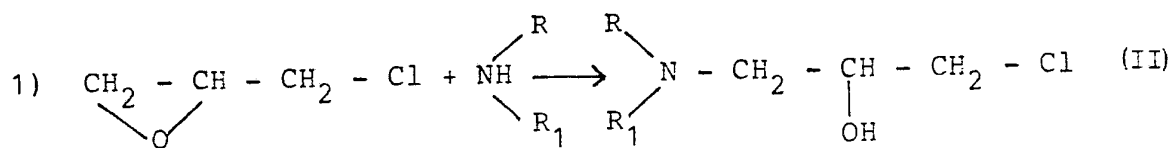
R E S U M O

"Processo para a preparação de 5-imino-metil-halo-acil-oxazolidinas com acção inibidora da fitotoxicidade de herbicidas e de composições herbicidas que as contêm"

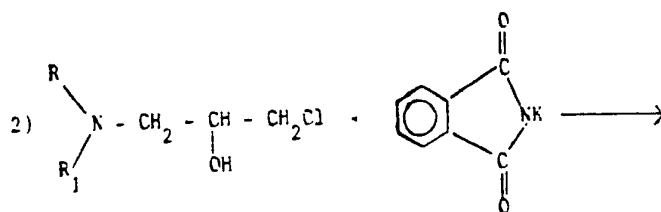
Descreve-se um processo para a preparação de compostos de fórmula geral



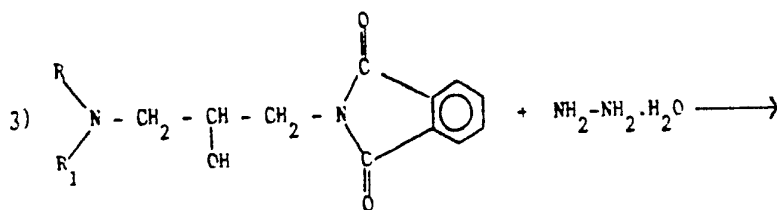
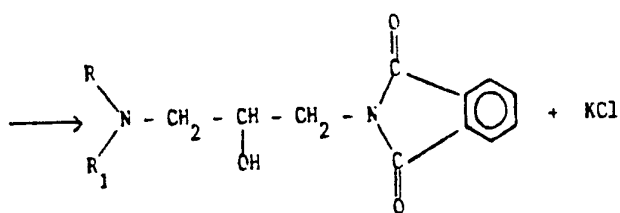
que consiste nas seguintes reacções:



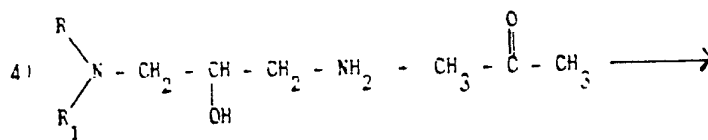
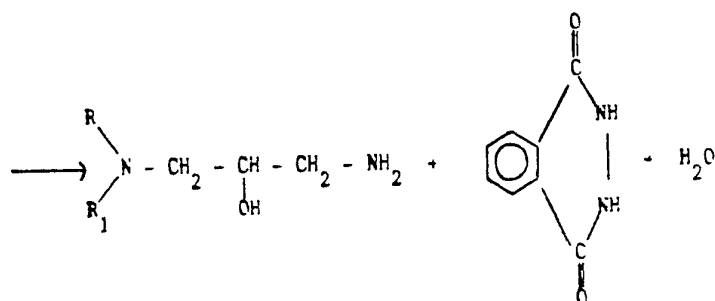
...



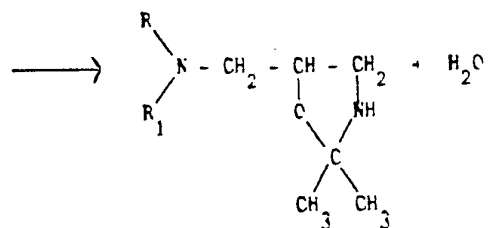
(III)



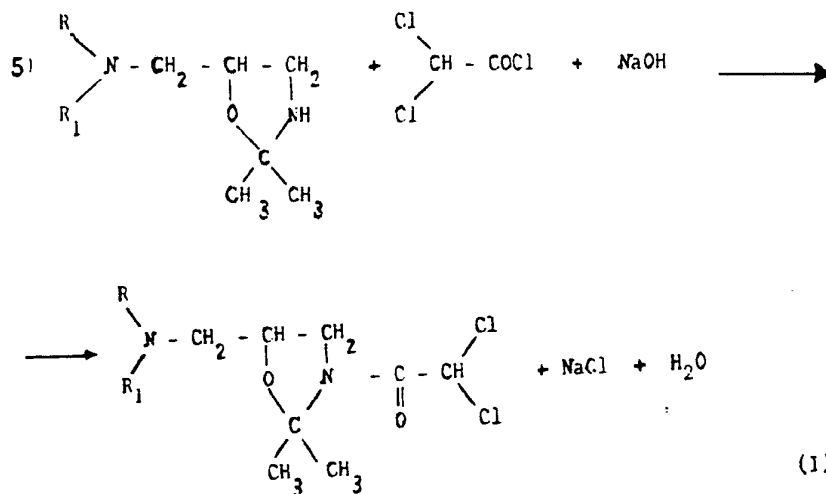
(IV)



(v)



4.



Lisboa, 16 de Julho de 1987

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

