

322010

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 23 456.

---



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION  
DE UNA MEZCLA HERBICIDA".

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en Luewigshafen/Rhein,  
República Federal Alemana.

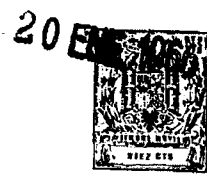
-----

La presente invención tiene por objeto  
la obtención de una mezcla herbicida cuya acción  
es selectiva sobre las plantas útiles de maíz, pa-  
tatas, cereales, algodón, arroz y judías.

5.

En la actualidad existen mezclas herbicidas,

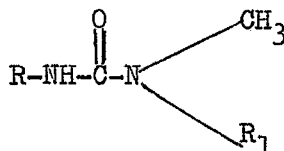
322010



así en Weed Res. 1960, Tomo 2, páginas 130 hasta 135, se describe una 1-(2-biciclo-[3,3,0]-octil)-3,3-simetil-urea cuyo punto de fusión está comprendido entre 150 y 151°C -según nuestras investigaciones

- 5. se trata esencialmente de un compuesto endo- y que posee ciertas propiedades generales de herbicida, si bien su acción herbicida es pequeña. Su eficacia está, sin embargo, lejos de satisfacer las exigencias de la aplicación práctica. Además, la 1-ciclooctil-3,3-dimetil-urea (DBP 1.027.930) se conoce como substancia activa de un herbicida selectivo. Sin embargo, la acción de este compuesto sobre algunas ma-las hierbas dicotiledóneas, por ejemplo ortiga muerta y acedera, no es satisfactoria.

- 15. El objeto de la presente invención es dar una mezcla herbicida cuya sustancia activa son las ureas de la fórmula



- 20. en la cual la radical R<sub>1</sub> representa un radical metilo, metoxilo o 1-metil-2-propinilo y el grupo R-NH se deriva de las aminas

- 25. a) exo-biciclo-[3,3,0]-octil-amina-2
- b) endo y exo-biciclo-[3,3,0]-octil-amina-3
- c) exo-biciclo-[3,2,1]-octil-amina 8,

- 30. y que superan, en cuanto a eficacia herbicida, a los compuestos arriba citados. Las nuevas ureas ejercen acción herbicida selectiva sobre las plantas útiles maíz, patatas, cereales, algodón, arroz y judías.



# 322010

Las aminas a partir de las cuales se obtienen las nuevas ureas de la presente invencion, se obtienen de la siguiente manera:

5. Después de someter el biciclo-[3,3,0]-octeno-2 (DAS 1.167.824) a la así llamada reacción Ritter (véase Houben-Weyl, tomo XI/1, página 994, Editorial Georg Thieme, Stuttgart 1957), se hidroliza las acilaminas formadas a las correspondientes aminas deseadas. La mezcla de aminas obtenida puede descomponerse,
10. mediante cromatografía preparativa por gas, en cuatro fracciones, conteniendo la primera fracción exo-biciclo-[3,3,0]-octil-amina-2, la segunda fracción endo y exo-biciclo-[3,3,0]-octil-amina-3, la tercera fracción endo-biciclo-[3,3,0]-octil-amina-2 y la cuarta fracción
15. exo-biciclo-[3,2,1]-octil-amina-3.

- Las ureas deseadas pueden obtenerse tanto a partir de las cuatro fracciones como también a partir de la mezcla de aminas, mediante reacción con los correspondientes derivados de ácido carbámico, disueltos en un hidrocarburo, y en presencia de un agente
20. ligador de ácidos o sea de un catalizador.

- Otro método para obtener las ureas consiste en transformar las aminas o la mezcla de aminas de la reacción Ritter en isocianatos o cloruros de ácido carbámico y hacer reaccionar éstos, a continuación,
25. con las correspondientes aminas secundarias.

- Al hacer reaccionar las cuatro fracciones por ejemplo con cloruro dimetilcarbámico, se forma: a partir de la fracción 1, la 1-(exo-2-biciclo-[3,3,0]-octil)-3,3-dimetilurea (I), cuyo punto de fusión está
- 30.

322010



comprendido entre 138 y 139°C;

a partir de la fracción 2, la 1-(exo- y endo-3-biciclo-  
[3,3,0]-octil)-3,3-dimetilurea (II), cuyo punto de fusión está comprendido entre 154 y 155°C;

5. a partir de la fracción 3, la 1-(endo-2-biciclo-  
[3,3,0]-octil)-3,3-dimetilurea (III), cuyo punto de fusión está comprendido entre 156 y 157°C;

a partir de la fracción 4, la 1-(exo-biciclo-[3,2,1]-  
octil)-3,3-dimetilurea (IV), cuyo punto de fusión  
10. está comprendido entre 152 y 155°C.

En el caso de transformar la mezcla de amidas de la reacción Ritter directamente en las ureas correspondientes, es decir prescindiendo del aislamiento de los diversos componentes, se obtiene una  
15. mezcla (V), cuyo punto de fusión, en el caso de R<sub>1</sub> igual a CH<sub>3</sub>, está comprendido entre 132 y 134°C y cuya composición -determinada por espectroscopia de ultrarrojo- es la siguiente:

- I ~ 30%
- 20. II ~ 30%
- III 5 hasta 10%
- IV ~ 30%.

En vista de la reducida porción del componente III de menos fuerte actividad herbicida, y de la acción prácticamente idéntica de los componentes  
25. I,II y IV, conviene emplear como sustancia activa la mezcla de ureas V, cuya obtención es extremadamente fácil.

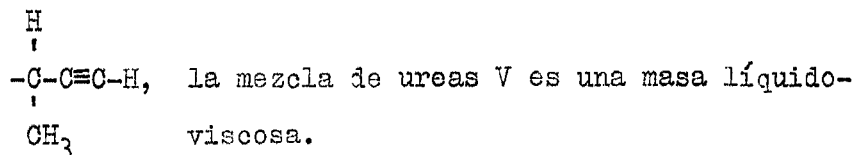
El punto de fusión de la mezcla de ureas  
30. V está comprendido, en el caso de R<sub>1</sub> igual a OCH<sub>3</sub>,

322010

20



entre 46 y 48°C. Cuando  $R_1$  igual a



5. Los productos pueden emplearse por ejemplo en forma de disoluciones, emulsiones, suspensiones o en forma de polvo. La forma de aplicación a elegir en cada caso depende de la finalidad específica del tratamiento, siendo, sin embargo, importante que esté asegurada la fina repartición de las sustancias activas. Las dispersiones acuosas se preparan con ayuda de los dispersantes usuales.
10. Entre los agentes apropiados para emplearse en la preparación de disoluciones directamente pulverizables, de los productos de la presente invención, figuran las fracciones de aceites minerales de punto de ebullición mediano hasta elevado, por ejemplo keroseno o aceite Diesel, además los aceites de alquitrán mineral y los aceites de origen vegetal o animal,
15. y asimismo los hidrocarburos cíclicos tales como tetrahidronaftalina y naftalinas alquiladas, empleándose además disolventes auxiliares adecuados, por ejemplo xileno. Son menos apropiadas para la aplicación directa las disoluciones en disolventes de bajo punto de ebullición, como alcoholes, cetonas, éteres o hidrocarburos de bajo punto de ebullición; en cambio, resulta ventajoso combinar estas disoluciones con emulgentes adecuados, con el objeto de obtener concentrados para la preparación de emulsiones acuosas.
20. Para obtener los productos en forma de
- 25.
- 30.

322010



- polvo, las sustancias activas se mezclan o se muelen junto con una carga sólida, siendo en este respecto adecuados por ejemplo: carbonato cálcico, talco, tierra de infusorios, fosfato cálcico, ácido bórico, además harina, polvo de corcho, carbón y otros materiales. No hay tampoco inconveniente en aplicar la sustancia activa sobre las cargas, con ayuda de un disolvente volátil, método que permite obtener granulados espolvoreables.
- 5.
10. El espectro de acción biológica puede amplificarse mediante adición de sustancias de efecto bactericida, fungicida y sobre todo sustancias de propiedades herbicidas, o por combinación de los productos con abonos.
15. Ejemplo 1:  
En la arena arcillosa de macetas de plástico colocadas en el invernáculo se sembró: zea mays (maíz), hordeum vulgare (cebada), triticum vulgare (trigo), avena sativa (avena), secale cereale (centeno), gossypium sp. (algodón), oryza sativa (arroz), phaseolus vulgaris (judías), poa annua (espiguilla anual), sinapis arvensis (mostaza silvestre), vicia sp. (veza), rumex sp. (acedera) y lamium amplexicaule (ortiga muerta amplexicaula); el mismo día se aplicaron las sustancias:
- 20.
25. 1-(exo-2-biciclo-[3,3,0]-octil)-3,3-dimetilurea (I), con el punto de fusión entre 138 y 139°C,  
1-(exo- y endo-3-biciclo-[3,3,0]-octil)-3,3-dimetilurea (II), con el punto de fusión entre 154 y 155°C,
30. 1-(endo-2-biciclo-[3,3,0]-octil)-3,3-dimetilurea (III),

322010

20 EN



- con el punto de fusión entre 156 y 157°C,  
 1-(exo-8-biciclo-[3,2,1]-octil-3,3-dimetilurea (IV),  
 con el punto de fusión entre 152 y 155°C,  
 una mezcla (V) de I, II, III y IV, con el punto de  
 5. fusión entre 132 y 134°C,  
 y comparativamente:  
 1-ciclooctil-3,3-dimetilurea (VI).

- Aplicóse en cada caso una cantidad de 1  
 kg/hectárea de sustancia activa en una cantidad de  
 10. agua equivalente a 500 l por hectárea.

		Substancia activa					
		I	II	III	IV	V	VI
	Maíz	0	0	0	0	0-10	10-20
15.	Patatas	0	0	0	0	0	10
	Cebada	0-10	0	0	10	0-10	10
	Trigo	0-10	0	0	10	0-10	10-20
	Avena	0-10	0	0	10	0-10	20
	Centeno	0-10	0	0	10	0-10	20-30
20.	Algodón	0	0	0	0	0	10
	Arroz	0	0	0	0	0-10	0-10
	Judías	0-10	0-10	0	0-10	0	10
	Espiguilla	80-90	90	0-10	80	90	90
	Mostaza	80	90	0-10	80	90-100	70-80
25.	Veza	40-50	50	0-10	40-50	60-70	30-40
	Acedera	70	70-80	0-10	70	70-80	20-30
	Ortiga muerta	70	70-80	0	70	90	30

0 = Sin efecto perjudicial

30. 100 = Destrucción total

322010



Producen el mismo efecto biológico que  
V las mezclas de ureas correspondientes, en las cua-  
les R<sub>1</sub> significa:

- a) metoxilo (el punto de fusión de la mezcla está  
5. comprendido entre 46 y 48°C)
- b) 1-metil-2-propinilo (masa líquido-viscosa).

Ejemplo 2:

- A una altura de crecimiento de 4 a 14 cm,  
las plantas zea mays (maíz), hordeum vulgare (cebada),  
10. triticum vulgare (trigo), gossypium sp. (algodón),  
oryza sativa (arroz), secale cereale (centeno), avena  
sativa (avena), phaseolus vulgaris (judías) poa annua  
(espiguilla anual), sinapis arvensis (mostaza silves-  
tre), vicia sp. (veza), rumex sp. (acedera) y lamium  
15. amplexicaule (ortiga muerta amplexicaula) se trataron  
con:

- 1-(exo-2-biciclo-[3,3,0]-octil)-3,3-dimetilurea (I),  
el punto de fusión entre 138 y 139°C,  
1-(exo- y endo-3-biciclo-[3,3,0]- octil)-3,3-dimetil-  
20. urea (II), con el punto de fusión entre 154 y 155°C,  
1-(endo-2-biciclo-[3,3,0]-octil)-3,3-dimetilurea (III),  
con el punto de fusión entre 156 y 157°C,  
1-(exo-8-biciclo-[3,2,1]- octil)- 3,3-dimetilurea (IV),  
con el punto de fusión entre 152 y 155°C,  
25. una mezcla (V) de I, II, III y IV, con el punto de fu-  
sión entre 132 y 134°C.

y comparativamente:

1-ciclooctil-3,3-dimetilurea (VI).

30. Aplíquese en cada caso una cantidad de 1  
kg/hectárea de substancia activa en una cantidad de



# 322010

agua a razón de 500 l por hectárea. Los resultados observados después de 3 semanas eran los siguientes:

Substancia activa

	I	II	III	IV	V	VI
5.						
Maíz	0	0	0	0	0	0
Patatas	0	0	0	0	5	10
Cebada	0	0-10	0	0	5	20
Trigo	0	0-10	0	0	10-20	20
Avena	0	0-10	0	0	10	20
10.						
Centeno	0	10	0	0	10	10-20
Algodón	10	10	10	10-20	10	10-20
Arroz	0	0	0	0	0	0
Judías	0	0	0	0	0	0
15.						
Espiguilla	80	80-90	10	90	90	70
Mostaza	70-80	80	10	70-80	80-90	70-80
Veza	50-60	60	5	60	60	40
Acodera	70-80	70-80	5	70	80	30
Ortiga muerta	70-80	70-80	10	70	70-80	20

20.

0 = Sin efecto perjudicial  
 100 = Destrucción total

25.

Estos ejemplos ponen de manifiesto la superioridad de los compuestos I, II, IV y de la mezcla V sobre III y VI, en cuanto a la acción herbicida sobre veza, acodera y ortiga muerta, con buena compatibilidad con maíz, patatas, cereales, algodón, arroz y judías.

30.

Producen el mismo efecto biológico que V

322010<sup>20E</sup>



las mezclas de ureas, en las cuales R<sub>1</sub> significa:

a) metoxilo (punto de fusión de la mezcla entre 46-48°C)

b) 1-metil-2-propinilo (masa líquido viscosa).

5.

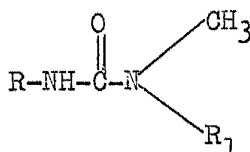
NOTA

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en

15. Alemania, con fecha 22 de Enero de 1965, bajo el nº B 80.219, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20

20. años en España: "Procedimiento para la obtención de una mezcla herbicida"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento para la obtención de una mezcla herbicida, caracterizado porque se mezcla una carga sólida o líquida con una sustancia activa derivada de urea de fórmula



30.

322010



en la cual  $R_1$  significa un radical metilo, metoxilo o 1-metil-2-propinilo, y el grupo R-NH se deriva de las aminas;

exo-biciclo-(3,3,0)-octil-amina-2, ó

5. endo- y exo-biciclo-(3,3,0)-octil-amina-3, ó

exo-biciclo-(3,2,1)-octil-amina-8.

2ª.- "Procedimiento para la obtención de una mezcla herbicida"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de once páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 ENE. 1966

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG

J. GOMEZ ARBO Y MODET

p. p. Firmado por Hernández Ruiz