

PATENTE DE INVENCIÓN

O.Z. 23.666
=====

326953

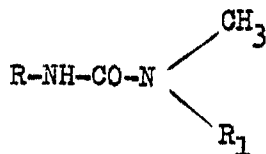
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar una composición herbicida".

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

Encontróse que son valiosos derivados de urea nuevos los compuestos de la fórmula,



326053

5. en la que R_1 significa el radical metilo, metoxilo o 1-metil-2-propinilo, y derivándose el grupo R-NH- de 2-amino-biciclo-[3,2,1]-octanos, los cuales se obtienen al convertir las biciclo-[3,2,1]-octilamidas-2 preparadas por reacción de 2-oximetil-biciclo-[2,2,1]-heptanos con nitrilos en medio fuertemente ácido, - por saponificación con ácidos en los correspondientes 2-amino-biciclo-[3,2,1]-octanos.

10. Los nuevos derivados de urea se obtienen por transformación de los 2-amino-biciclo-[3,2,1]-octanos con

a) halogenuros o ésteres del ácido N-dimetil- ó N-metil-N-metoxil- ó N-metil-N-(1-metil-2-propinil)-carbámico ó con

15. b) fosgeno, en los correspondientes isocianatos o cloruros carbámicos, los cuales se hacen reaccionar a continuación con dimetil- ó metil-metoxil- ó metil-(1-metil-2-propinil)-amina en forma disuelta en un hidrocarburo y, tratándose de derivados del ácido carbámico, en presencia de un agente ligador de ácidos -

20. o un catalizador. No hay inconveniente en utilizar la amina o el isocianato como disolvente. Las reacciones se realizan a temperaturas comprendidas entre 20 y 80°C y a presión normal, siendo, sin embargo, -

25. igualmente posible operar a sobrepresión o en vacío parcial. Las sustancias de partida se emplean en cantidades estequiométricas, aunque tampoco hay inconveniente en utilizar uno de los componentes - convenientemente el de mayor accesibilidad - en exceso.

30. La 1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3,3-

dimetilurea (punto de fusión comprendido entre 158 y 184°C) se forma por ejemplo cuando se hace reaccionar las biciclo-[3,2,1]-octil-2-aminas obtenidas a partir de 2-oximetil-biciclo-[2,2,1]-heptanos, con cloruro dimetilcarbámico.

5.

El intervalo de fusión relativamente grande de la nueva urea se explica por la presencia, en la substancia de partida, de varias aminas diferentes (biciclo-[3,2,1]-octil-2-aminas).

10.

En el caso de hacer reaccionar, de forma análoga, las biciclo-[3,2,1]-octil-2-aminas con cloruro N-metil-N-metoxi-carbámico o bien con cloruro N-metil-N-1-metil-2-propinil-carbámico, se obtiene la 1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-metoxi-

15.

urea (punto de fusión: 97 a 122°C) o bien la 1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-(1'-metil-2'-propinil)-urea, cuyo punto de fusión está comprendido entre 96 y 105°C. En cuanto al gran intervalo de fusión de

20.

estos derivados de urea, puede decirse lo mismo que en el caso arriba considerado, lo cual significa que también en este caso se trata de mezclas de varios compuestos diferentes.

25.

En los siguientes ejemplos se explicará el procedimiento por el que se obtienen los productos de la presente invención.

Ejemplo 1:

1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3,3-dimetil-urea.

30.

125 g (1,0 mol) de biciclo-[3,2,1]-octil-2-amina y 111 g (1,1 mol) de trietilamina se calientan, junto con 1200 ml de tolueno absoluto, a

326953

- 4 -

- una temperatura comprendida entre 50 y 60°C. Después de añadir gota a gota, en el transcurso de 30 minutos, 118 g (1,1 mol) de cloruro dimetilcarbámico a la disolución bien agitada, se continúa agitando durante 3
5. horas más a la misma temperatura. A continuación, se elimina el disolvente en vacío y se lava el residuo cristalino con agua hasta que el filtrado ya no contenga iones de cloruro comprobables. Después de secar, se obtienen 167 g = el 85% de la teoría, de la
10. dimetilurea, cuyo punto de fusión está comprendido entre 158 y 184°C.

Ejemplo 2:

1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-(1'-metil-2'-propinil)-urea.

15. 5,82 g (0,04 mol) de cloruro N-metil-N-metil-2-propinil-carbámico se añaden gota a gota a una disolución calentada a 40-50°C y agitada constantemente, constituida por 3,75 g (0,03 mol) de biciclo-[3,2,1]-octil-2-amina y 4 g (0,04 mol) de
20. trietilamina en 20 ml de tolueno absoluto. Se continúa calentando durante 3 horas más a la temperatura de entre 40 y 50°C, después de lo cual se somete el conjunto a los tratamientos posteriores descritos en el ejemplo 1. Obtienen 6,4 g = el 91 % de la teoría, de la urea deseada, cuyo punto de fusión está
25. comprendido entre 96 y 105°C.

Ejemplo 3

1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-metoxi-urea.

- Se opera según lo indicado en el
30. ejemplo 2, utilizando sin embargo, en vez del cloru-

326953

ro N-metil-N-metil-2-propinil-carbámico, 5,0 g (0,04 mol) de cloruro N-metil-N-metoxi-carbámico. Obtiénese 4,7 g = el 75 % de la teoría, de la urea deseada, cuyo punto de fusión está comprendido entre 97 y 122°C.

5. Las nuevas ureas se distinguen por su excelente eficacia herbicida, en cuyo respecto - son superiores a los derivados de urea hasta ahora - conocidos y que se emplean en gran escala en la prác- tica, por ejemplo la 1-ciclooctil-3,3-dimetilurea o la 1-p-clorofenil-3,3-dimetilurea. Esta superioridad la ponen claramente de manifiesto los siguientes experimentos comparativos.

10. En el texto que sigue, la expresión "radical isobutinilo" se usa para designar el radical 1-metil-2-propinilo ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$).

Experimento 1:

En macetas de plástico (8 cm de diámetro) colocadas en el invernáculo, se sembraron semillas de:

20. maíz (zea mays), cebada (hordeum vulgare), trigo (triticum vulgare), patatas (solanum tuberosum), zanahorias (daucus carota) guisantes (pisum sativum), cenizo (chenopodium album), mostaza silvestre (sinapis arvensis),
25. camomila (matricaria chamomilla), pamplina de canarios (stellaria media), ortiga menor (urtica urens) y espiguilla (poa annua), las cuales se trataron, el mismo día, con 1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil-3,3-dimetilurea (I) y comparativamente,
30. con 1-ciclooctil-3,3-dimetilurea (II), en do-

sis de cada vez 1 kg/hectárea de sustancia activa - dispersada en 500 l de agua por hectárea.

Cuatro semanas después, se comprobó que el compuesto I ejerce una más fuerte acción herbicida sobre las malas hierbas y se muestra también más compatible con las plantas de cultivo que el compuesto II. Los resultados obtenidos en este experimento están representados en la siguiente tabla:

	Substancia activa	
	I	II
Plantas útiles:		
Maíz	0	10-20
Cebada	0	10
Trigo	0	10-20
Patatas	0	10
Zanahorias	0-10	10
Guisantes	0	10
Malas hierbas:		
Cenizo	100	80
Mostaza silvestre	100	70-80
Camomila	90-100	80
Pamplina	100	80
Ortiga menor	100	90
Espiguilla	90-100	90
0 = Sin efecto perjudicial		
100 = Destrucción total		

Producen el mismo efecto biológico que I:

1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-metoxiurea

1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-isobutinizilurea

5. Experimento 2:

Las plantas

- maíz (*zea mays*), cebada (*hordeum vulgare*), trigo (*triticum vulgare*), centeno (*secale cereale*), zanahorias (*daucus carota*), cenizo (*chenopodium albúm*), mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), acedera (*rumex sp.*), - pamplina de canchales (*stellaria media*), espiguilla (*poa annua*) y alopecuro (*alopecurus myosuroides*),
10. de 4 a 14 cm de altura, se trataron en el invernáculo con 1-(2-biciclo-3,2,1-octil)-3,3-dimetilurea (I) y comparativamente, con 1-ciclooctil-3,3-dimetilurea (II), ascendiendo la cantidad de aplicación en ambos casos a 1,5 kg de sustancia activa por hectárea y empleándose ésta en forma dispersada en 500 l de agua por hectárea. Tres semanas después, se comprobó que el compuesto I ejerce una acción herbicida inicial más fuerte sobre las malas hierbas que el producto II, mostrándose I además también más compatible con las plantas de cultivo.
15. de 4 a 14 cm de altura, se trataron en el invernáculo con 1-(2-biciclo-3,2,1-octil)-3,3-dimetilurea (I) y comparativamente, con 1-ciclooctil-3,3-dimetilurea (II), ascendiendo la cantidad de aplicación en ambos casos a 1,5 kg de sustancia activa por hectárea y empleándose ésta en forma dispersada en 500 l de agua por hectárea. Tres semanas después, se comprobó que el compuesto I ejerce una acción herbicida inicial más fuerte sobre las malas hierbas que el producto II, mostrándose I además también más compatible con las plantas de cultivo.
20. de 4 a 14 cm de altura, se trataron en el invernáculo con 1-(2-biciclo-3,2,1-octil)-3,3-dimetilurea (I) y comparativamente, con 1-ciclooctil-3,3-dimetilurea (II), ascendiendo la cantidad de aplicación en ambos casos a 1,5 kg de sustancia activa por hectárea y empleándose ésta en forma dispersada en 500 l de agua por hectárea. Tres semanas después, se comprobó que el compuesto I ejerce una acción herbicida inicial más fuerte sobre las malas hierbas que el producto II, mostrándose I además también más compatible con las plantas de cultivo.
25. de 4 a 14 cm de altura, se trataron en el invernáculo con 1-(2-biciclo-3,2,1-octil)-3,3-dimetilurea (I) y comparativamente, con 1-ciclooctil-3,3-dimetilurea (II), ascendiendo la cantidad de aplicación en ambos casos a 1,5 kg de sustancia activa por hectárea y empleándose ésta en forma dispersada en 500 l de agua por hectárea. Tres semanas después, se comprobó que el compuesto I ejerce una acción herbicida inicial más fuerte sobre las malas hierbas que el producto II, mostrándose I además también más compatible con las plantas de cultivo.

En cuanto a los resultados obtenidos en este experimento, véase la siguiente tabla:

326953

- 8 -

	Substancia activa	
	I	II
Plantas útiles		
Maíz	0	20
Cebada	0-10	20-30
Trigo	0-10	20-30
Centeno	10	20-30
Zanahorias	0	10-20
Malas hierbas:		
Cenizo	100	80
Mostaza silvestre	100	80
Acedera	70-80	40
Pamplina	100	80
Espiguilla	90-100	70-80
Alopecuro	90-100	70

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

Producen el mismo efecto biológico

co que I:

1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-metoxiurea

1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-isobutinilurea

5. Experimento 3:

Un terreno agrícola útil en el que se había introducido semillas de

- mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), pamplina de canarios (*stellaria media*), cenizo (*che*
nopodium album), galinsoga (*galinsoga parvi*
flora), camomila (*matricaria chamomilla*), -
5. ortiga menor (*urtica urens*), acedera (*rumex*
sp.) y espiguilla (*poa annua*),
se trató, el mismo día de la siembra, con 1-(2-bici-
clo-[3,2,1]-octil)-3,3-dimetilurea (I) y comparativa-
mente, con 1-(p-cloro-fenil)-3,3-dimetilurea (II), -
10. ascendiendo la cantidad de aplicación en ambos casos
a 3 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en -
500 l de agua por hectárea. Después de brotadas las
malas hierbas, se pudo constatar que el compuesto I
ejerce una acción herbicida inicial más fuerte que --
15. el producto II. Transcurrido un período de 3 sema-
nas, casi todas las plantas resultaron completamente
muertas.

Tienen la misma eficacia herbici-
da que I:

- 20 1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-metoxiurea
1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-isobutinizilurea

Experimento 4:

- Un terreno agrícola útil cubierto
de
25. mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), pamplina
de canarios (*stellaria media*), cenizo -
(*chenopodium album*), galinsoga (*galinsoga -*
parviflora), camomila (*matricaria chamomilla*),
ortiga menor (*urtica urens*), acedera (*rumex*
30. *sp.*), espiguilla (*poa annua*),

- se trató, en el momento de haber alcanzado las plantas una altura de crecimiento de entre 4 y 12 cm, con 1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3,3-dimetilurea (I) y - comparativamente, con 1-(p-clorofenil)-3,3-dimetilurea (II), ascendiendo la cantidad de aplicación en ambos
5. casos a 3 kg de sustancia activa por hectárea y empleándose ésta en forma dispersada en 500 l de agua por hectárea. Algunos días después, se pudo constatar que el compuesto I ejerce una acción herbicida -
10. inicial más fuerte sobre las malas hierbas que el producto II. Transcurrido un período de 3 semanas, casi todas las plantas resultaron completamente muertas.

Producen el mismo efecto biológico

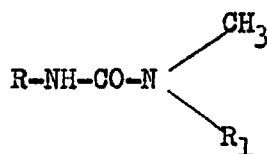
15. que I:
1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-metoxiurea
1-(2-biciclo-[3,2,1]-octil)-3-metil-3-isobutinilurea.

N O T A

20. 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
25. el invento corresponde a una solicitud de Patente - presentada en Alemania con fecha 20 de Mayo de 1.965, bajo el número B 82 033, acogéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del re-
30. ferido invento y por lo que se solicita Patente de -

Invencción por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION HERBICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para preparar una composición herbicida caracterizado porque comprende mezclar un 2-amino-biciclo-[3,2,1]-octano de fórmula general,



- en la que R_1 significa el radical metilo, metoxilo o 1-metil-2-propinilo y derivándose el grupo R-NH- de 2-amino-biciclo-[3,2,1]-octanos, los cuales se obtienen al convertir las biciclo-[3,2,1]-octilamidas-2- obtenidas por reacción con 2-oximetil-biciclo-[2,2,1]-heptanos con nitrilos en medio fuertemente ácido, por saponificación con ácidos en los correspondientes 2-amino-biciclo-[3,2,1]-octanos, con una carga sólida o líquida.

- 2ª.- Procedimiento para preparar una composición herbicida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT,

herbicida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
Firmado: F. Hernández Ruiz

20 MAY. 1906