

337885



1937

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24 139

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para combatir el crecimiento de malas
hierbas"

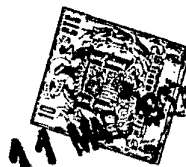
Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Ludwigshafen/Rhein, República Federal Alemana,

Es conocido el empleo de la N-fenil-N-iso-
propil-cloroacetamida como sustancia herbicida activa
(véase la patente francesa 1.339.002).- También es
de conocimiento general el hecho de que el compuesto

5. 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina se utiliza

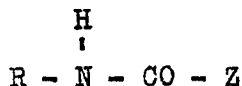
337885

-2-



como herbicida total (véase la primera publicación de patente alemana 1.011.904). No obstante, su acción respectiva no satisface en todos los respectos.

5. Encontróse, sin embargo, que son buenos herbicidas las amidas substituidas, de fórmula



10. en la que R significa un radical bi, tri ó tetra-cicloalifático con 7 hasta 12 átomos de carbono, Z representa un radical alifático con 1 hasta 6 átomos de carbono, eventualmente substituido por cloro, bromo o ciano, o el radical ciclopropano.

15. Las amidas substituidas empleadas conforme a la presente invención se obtienen fácilmente, por ejemplo haciendo reaccionar un halogenuro de acilo apropiado con una correspondiente amina cicloalifática, eventualmente en presencia de una substancia de reacción alcalina.

20. Como todos los compuestos a emplear conforme a la presente invención se preparan según procedimientos análogos, se describe a continuación más detalladamente la producción de la N-triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-propión decilamida.

25. 9,3 partes en peso de cloruro de propionilo se añaden gota a gota, a 60°C y bajo agitación, a 15,1 partes en peso de triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-decilamina (al 89,3 %) disueltas en 100 partes en peso de tolueno y 12 partes en peso de trietilamina. Después

337885



- de mantener la mezcla durante una hora a una temperatura comprendida entre 60 y 65°C, se filtra por succión, se lava el filtrado varias veces con agua y se concentra en vacío. Después de recristalizado el residuo en una mezcla de n-heptano y ciclohexano,
5. se obtienen 10 partes en peso de N-triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-propión decilamida, cuyo punto de fusión está comprendido entre 125 y 128°C; N calc: 6,75; N enc: 6,6%.

- Como aminas apropiadas para la producción de las sustancias activas objeto de la presente invención, entran en consideración, por ejemplo, la
10. triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-decilamina, la biciclo-(3,2,1)-octilamina, la biciclo-(3,3,0)-octilamina, la biciclo-(2,2,1)-heptilamina, la biciclo-(2,2,2)-octilamina,
15. la tetraciclo-(6,2,1,1^{1,8},0^{2,7})-dodecilamina,

- Los compuestos policíclicos de los cuales están constituidas las aminas, pueden estar substituidos, a través del grupo amino, en diversos átomos de carbono del sistema cíclico; pueden presentarse,
20. además, en diversas configuraciones.

- Como cloruros de acilo, pueden emplearse, por ejemplo: cloruro de acetilo, de cloroacetilo, de cianoacetilo, de dicloroacetilo, de propionilo, de isobutirilo, de α-cloroisobutirilo, de α,α-dimetilvalerianilo, de ciclopropanocarboxililo, de acrililo, de metacrililo.
- 25.

- De entre las sustancias activas, se citan, a título de ejemplo, las siguientes:
30. N-biciclo-(2,2,1)dicloroaceto heptilamida p.f. 182°C
N-biciclo-(2,2,1)-propión heptilamida p.f. 99°C

337885



-4-

- N-biciclo-(2,2,1)-cloroaceto heptilamida p.f. 120°C
- N-biciclo-(2,2,1)- α -cloroisobutiro heptilamida
p.f. 118°C
- N-biciclo-(2,2,1)-isobutiro heptilamida
p.f. 145°C
- N-biciclo-(3,3,0)-ciclopropancarboxi octilamida
p.f. 78-79°C
5. N-biciclo-(3,3,0)-cloroaceto octilamida
p.f. 58-59°C
- N-biciclo-(3,3,0)-dicloroaceto octilamida
p.f. 85-86°C.
- N-biciclo-(3,3,0)- α -cloroisobutiro octilamida
p.f. 89-90°C
- N-biciclo-(3,2,1)-propión octilamida
p.f. 127°C
- N-biciclo-(3,2,1)-cloroaceto octilamida
p.f. 126-127°C
10. N-biciclo-(3,2,1)-dicloroaceto octilamida
p.f. 155-156°C
- N-biciclo-(3,2,1)-isobutiro octilamida
p.f. 143-144°C
- N-biciclo-(3,2,1)- α -cloroisobutiro octilamida
p.f. 51°C
- N-tetraciclo-(6,2,1,1^{1,8},0^{2,7})-cloroaceto dodecil-
amida
p.f. 177°C
- 15 N-tetraciclo-(6,2,1,1^{1,8},0^{2,7})-dicloroaceto dodecil-
amida
p.f. 178-179°C
- N-tetraciclo-(6,2,1,1^{1,8},0^{2,7})-isobutiro dodecil-
amida
p.f. 183-184°C
- N-tetraciclo-(6,2,1,1^{1,8},0^{2,7})-propión dodecilamida
p.f. 120°C

337885



-5-

- N-tetraciclo-(6,2,1,1¹,8,0²,7)- α -cloroisobutiro
dodecilamida p.f. 173-174^oC
- N-triciclo-(5,2,1,0²,6)-dicloroaceto decilamida
p.f. 115^oC
5. N-triciclo-(5,2,1,0²,6)-ciclopropancarboxi decil-
amida p.f. 148-149^oC
- N-triciclo-(5,2,1,0²,6)-propión decilamida
p.f. 84-85^oC
- N-triciclo-(5,2,1,0²,6)- α -cloroisobutiro decil-
amida p.f. 104^oC
- N-biciclo-(3,2,1)- α , α -dimetilvalerían octilamida
p.f. 89^oC
10. N-biciclo-(2,2,1)- α , α -dimetilvalerían heptilamida
p.f. 104^oC

Los productos controladores del crecimiento vegetal conforme a la presente invención pueden aplicarse en forma de disoluciones, emulsiones, suspensiones o polvo. La forma de aplicación en cada caso más apropiada depende de la finalidad del empleo de los compuestos, siendo, sin embargo, importante que esté asegurada siempre la fina repartición de la sustancia activa.

Como agentes auxiliares para obtener disoluciones directamente pulverizables, entran en consideración las fracciones de aceites minerales de punto de ebullición mediano hasta elevado, por ejemplo queroseno o aceite Diesel, como asimismo aceites de alquitrán mineral y aceites de procedencia vegetal o animal, además de hidrocarburos cíclicos tales como

20.

25.

337885 11



tetrahidronaftalina y naftalinas alquiladas.

- Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables),
5. a los que se añade agua. Para obtener emulsiones, a las sustancias pueden homogeneizarse en agua en su forma inicial o en forma disuelta en un disolvente, con ayuda de humectantes o dispersantes. No hay tampoco inconveniente en preparar, a partir de la sustancia activa, un emulgente o dispersante y eventualmente un disolvente, concentrados diluibles con agua. Los compuestos de suficiente basicidad pueden emplearse también en forma de sales en disolución acuosa, después de salificados con ácidos.
- 10.
15. Para obtener los productos en forma de polvo, las sustancias activas se mezclan o se muelen junto con una carga sólida.
- Los siguientes ejemplos demuestran la superioridad de las mezclas conforme a la presente invención, en comparación con las sustancias activas conocidas.
20. Ejemplo 1 -
- En macetas de plástico (8 cm. de diámetro) colocadas en el invernadero, se sembraron semillas de
25. zea mays (maíz), pisum arvense (guisantes), brassica oleracea (col, repollo), gossypium sp. (algodón), panicum crus-galli (cola de caballo), poa annua (espiguilla anual), alopecurus myosuroides (alopecuro), avena fatua (avena loca), apera spica venti (agróstide)
30. y dactylis glomerata (dactylis); Sobre la tierra así

337885



-7-

- preparada se pulverizó entonces el compuesto N-triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-ciclopropanocarboxil decilamida (I) y, a título de comparación, la N-fenil-N-isopropil-cloroacetamida (II), en dosis de cada vez 5 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 l de agua por hectárea. Cuatro semanas después, se pudo constatar que el compuesto I había producido un efecto herbicida más fuerte que el producto II.

- En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos en este experimento:

		Sustancia activa	
		I	II
Plantas útiles:			
	Maíz	0	20-30
15.	Guisantes	0	0
	Repollo	0	0
	Algodón	0	0
Plantas inútiles:			
	Panicum crus-galli	90-100	80
20.	Espiguilla anual	100	90
	Alopecuro	90-100	70-80
	Avena loca	80	80-80
	Agróstide	90-100	80
	Dactylis	90-100	70-80
25.	0 = Sin efecto perjudicial		
	100 = Destrucción total		

11 MAR. 1961

Ejemplo 2 -

- En el invernadero, las plantas zea mays (maíz), hordeum vulgare (cebada), triticum vulgare (trigo), oryza sativa (arroz), sinapis arvensis (mostaza silvestre), chenopodium album (cenizo), urtica urens (ortiga menor), stellaria media (pamplina de canarios), panicum crus galli (cola de caballo), poa annua (espiguilla anual), alopecurus myosuroides (alopecuro), bidens pilosa (bidente) y Kochia scorparia (kohhia) se trataron, en el momento de haber alcanzado una altura de crecimiento de entre 4 y 17 cm, con N-triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-propión decilamida (III) y, comparativamente, con 3,4-dicloropropión anilida (IV), en ambos casos en dosis de 3 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 l de agua por hectárea. Tres a cuatro semanas después, se mostró que el compuesto III había producido un efecto herbicida más marcado que el producto IV.

- En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos en este experimento:

	Sustancia activa	
	III	IV
Plantas útiles:		
Maíz	0	5
25. Cebada	0	5
Trigo	0	10
Arroz	10	10

337885

-9-



		Sustancia activa	
		III	IV
Plantas inútiles:			
	Mostaza silvestre	100	80
5.	Cenizo	100	70-80
	Ortiga menor	100	70-80
	Pamplina de canarios	90-100	70-80
	Panicum crus-galli	90-100	60
	Espiguilla anual	90-100	70
10.	Alopecuro	90	40-50
	Bidente	100	80
	Kochia	90-100	80
	0 = Sin efecto perjudicial		
	100 = Destrucción total		
15.	<u>Ejemplo 3 -</u>		
	Sobre un terreno agrícola útil cubierto de mostaza silvestre (<i>sinapis arvensis</i>), cenizo (<i>chenopodium album</i>), ortiga menor (<i>urtica urens</i>), pamplina de canarios (<i>stellaria media</i>), cola de caballo		
20.	(<i>panicum crus-galli</i>), avena loca (<i>avena fatua</i>), espiguilla anual (<i>poa annua</i>) y alopecuro (<i>alopecurus myosuroides</i>), se aplicó N-triciclo-(5,2,1,0 ^{2,6})-propión decilamida (III) y, a título de comparación, 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina (V), en ambos casos en dosis de 5 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 l de agua por hectárea. En el momento de efectuarse este tratamiento, las plantas habían alcanzado una altura de crecimiento de entre 3 y 8 cm. Algunos días después, las malas hierbas de hojas anchas y de		
25.	hojas estrechas tratadas con el compuesto III ya mos-		
30.			

337885



-10-

traron señales de destrucción inicial mucho más marcadas que las plantas sobre las que se había aplicado el producto V. Al cabo de 3 semanas, casi todas las plantas resultaron completamente destruidas.

5. Producen el mismo efecto biológico que los compuestos I y III indicados en los ejemplos 1 hasta 3:

N-triciclo-(5,2,1,0²,6)-cloroaceto decilamida
p.f.107-108°C

N-triciclo-(5,2,1,0²,6)-isobutiro decilamida
p.f.108-109°C

10. N-triciclo-(5,2,1,0²,6)-cianoaceto decilamida
N-triciclo-(5,2,1,0²,6)- α,α -dimetilvalerian decilamida
P.F. 90°C

N-biciclo-(3,2,1)-ciclopropancarboxi octilamida
p.f. 167°C

N-biciclo-(3,3,0)-propión octilamida
p.f. 42-43°C

N-biciclo-(2,2,2)-propión octilamida

15. N-biciclo-(2,2,1)-ciclopropancarboxi heptilamida
p.f. 167°C

N-tetraciclo-(6,2,1,1^{1,8},0^{2,7})-metacril dodecilamida.

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 el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en

337885

-11-



- Alemania nº B 86164 IVa/45 l de 11 de marzo de 1966
acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que con-
ceden 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 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA COMBATIR EL
CRECIMIENTO DE MALAS HIERBAS"; caracterizándose por
lo siguiente:
5. 1ª - Procedimiento para combatir el cre-
cimiento de malas hierbas, caracterizado porque las
plantas o la tierra en que crecen las plantas, se
tratan con una mezcla herbicida que contiene una can-
tidad fitotóxica de una amida substituida, de fór-
mula
10.
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R} - \text{N} - \text{CO} - \text{Z} \end{array}$$
15. en la que R significa un radical bi, tri ó tetra-
cicloalifático y Z representa un radical alifático
eventualmente substituido por cloro, bromo o ciano,
o el radical ciclopropano.
20. 2ª - Procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque la mezcla herbicida se for-
ma por una carga sólida ó líquida con una amida
substituida, de fórmula
25.
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R} - \text{N} - \text{CO} - \text{Z} \end{array}$$
- en la que R significa un radical bi, tri ó tetra-
cicloalifático y Z representa un radical alifático
eventualmente substituido por cloro, bromo o ciano,

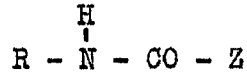
337885

-12-



o el radical ciclopropano.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la amida substituída de fórmula



5. en la que R significa un radical bi, tri ó tetracicloalifático y Z representa un radical alifático eventualmente substituído por cloro, bromo o ciano, o el radical ciclopropano, se obtiene por reacción de una amina de fórmula R-NH₂, en la que R tiene los significados arriba indicados, eventualmente en presencia
10. de una substancia de reacción alcalina, con un halogenuro de acilo de fórmula Z-CO-X, en la que Z tiene los significados arriba indicados y X significa halógeno.

15. 4ª - Procedimiento para combatir el crecimiento de malas hierbas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

11 MAR. 1967

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: F. Hernández Rutz