

338346

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24 159
=====

338346

22 MAR



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de un herbicida".

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

Es conocido el empleo de sales del ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético, particularmente - la sal potásica hidrosoluble, como herbicidas selectivos. También es de conocimiento general el hecho de

5. que el compuesto 2-cloro-4,6-bis-(etilemino)-s-triaci

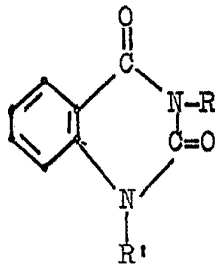
338346



na se utiliza como herbicida total. No obstante, su acción respectiva no satisface en todos los aspectos.

Encontróse, sin embargo, que son

5. herbicidas eficaces los compuestos de fórmula,



10. en la que R significa un radical cicloalquilo con 5 hasta 12 átomos de carbono y R' representa un átomo de hidrógeno o el grupo CO-A, en cuyo caso A significa un radical alifático con 1 hasta 8 átomos de carbono, un grupo ciclopropilo o un grupo fenilo eventualmente substituído por cloro o un grupo fenoximetilo eventualmente substituído por cloro y/o metilo o un grupo fenoxi-d,-propilo.

15. De entre las sustancias activas conforme a la presente invención se citan, a título de ejemplo, las siguientes:

20. 3-ciclopentil-, 3-ciclohexil-, 3-ciclooctil-, 3-norbornil-, 3-ciclododecil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina, 1-acetil-3-ciclopentil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina, 1-propionil-, 1-butilil-, 1-isobutilil-, 1-trimetilacetil-, 1-metiletilacetil-, 1-(2'-metil-4'-clorofenoxi)-acetil-3-ciclopentil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina, 1-acetil-, 1-propionil-, 1-butilil-, -

338346

23

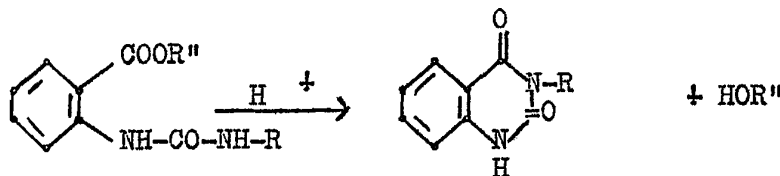


- 1-isobutiril-, 1-(metil-etilacetil)-, 1-(2'-etilhexanoil)-, 1-cronotil-, 1-dimetil-acril-, 1-trimetilacetil-, 1-(metil-etil-butyl-acetil)-, 1-benzoil-, 1-(2', 4'-diclorobenzoil)-, 1-fenoxiacetil-, 1-(2',4'-diclorofenoxiacetil)-, 1-(2'-metil-4'-cloro-fenoxi- α -propionil)-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina, 1-acetil-, 1-propionil-, 1-butiril-, 1-isobutiril-, 1-(metil-etil-acetil)-3-norbornil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina,
10. 1-acetil-, 1-propionil-, 1-butiril-, 1-isobutiril-, 1-ciclopropanoil-, 1-(metil-etil-acetil)-3-ciclooctil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina, 1-acetil-, 1-propionil-, 1-isobutiril-3-ciclododecil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina.

15. Las tetrahydroquinazolinas a emplear conforme a la presente invención pueden prepararse fácilmente según procedimientos conocidos.

Como métodos de obtención, entran en consideración, por ejemplo:

20. 1. Ciclación de ácidos ω -substituídos de ureidos o bien de ésteres de estos ácidos, en presencia de agentes de condensación ácidos:



en cuyo caso R'' representa hidrógeno o un grupo alquilo y R tiene el significado arriba indicado.

25. 2. Acilación de las 3-cicloalquil-2,4-dioxo-tetrahi-



338346

22

droquinazolinás citadas en 1., mediante halogenuros de acilo, preferentemente cloruros acílicos, en presencia de una sustancia aceptora de ácidos, por ejemplo una amina terciaria.

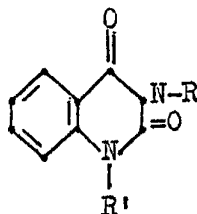
5. Como todos los compuestos a emplear conforme a la presente invención pueden obtenerse según procedimientos análogos, se describe a continuación más detalladamente la preparación de la 3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina y de la 1-propionil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina.
10. 3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina.
- 26,2 partes de ácido 2-(N'-ciclohexilureido)-benzoico se suspenden en 200 partes de etanol. Añadiendo luego gota a gota, en el transcurso de 15 minutos, 25 partes de ácido sulfúrico concentrado y calentando a 50°C, se obtiene una solución clara. Después de hervir durante 2 horas a reflujo, se enfría y se separa por aspiración la 3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina precipitada en cristales aciculiformes. Se obtienen 20 partes de cristales blancos (esto es: 82% del rendimiento teórico), cuyo punto de fusión está comprendido entre 273 y 274°C.
15. 1-propionil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina.
20. 22,4 partes de 3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina y 40,4 partes de trietilamina se disuelven en 300 partes de tolueno. A esta solución se añaden gota a gota, después de calentarla a 80°C, 13,8 partes de cloruro de propionilo, en el transcurso de 15 minutos. Se agita durante 6 horas
- 25.
- 30.



- más a 80°C, después de lo cual se separa por aspiración el cloruro trietilamónico precipitado. El filtrado se lava dos veces con cada vez 100 partes de ácido clorhídrico 1 N y dos veces con cada vez 100 partes de agua. La fase orgánica se seca con sulfato sódico anhidro. Después de eliminar el tolueno en vacío, se obtienen 29 partes de cristales de color débilmente amarillento (esto es: 96% del rendimiento teórico), los cuales se purifican mediante recristalización en etanol. La sustancia pura funde a 80-81°C.

- Los compuestos a emplear conforme a la presente invención suelen presentarse en forma de sustancias cristalinas o, en algunos casos, de aceites viscosos.

Entre los compuestos objeto de la presente invención figuran los enumerados en la siguiente tabla:



R	R'	P. F.
	H	234°C
	CH ₃ -CO	76°C
	C ₂ H ₅ -CO	73°C

338346

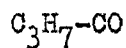
22 MAR.



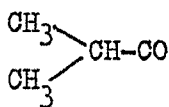
R

R'

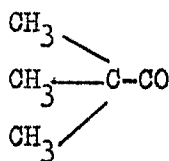
P.F.



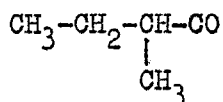
Aceite $n_D^{25} = 1,5400$



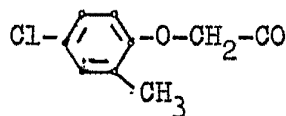
84°C



Aceite



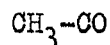
Aceite



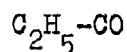
Aceite viscoso



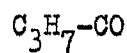
274°C



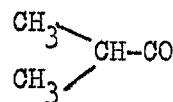
114°C



80-81°C



$n_D^{25} = 1,5411$









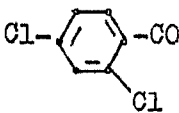


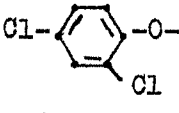

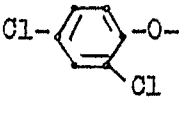



81°C

338346

23 MAR 1956



R	R'	P.F.
	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH-CO}$	85°C
	$\begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH-CO}$	Aceite viscoso
	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO}$	84-85°C
	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C=CH-CO}$	98-99°C
	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C-CO}$	154-155°C
	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \text{C-CO}$	$n_D^{25} = 1,5245$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}$	Aceite
	 -CO	Aceite viscoso
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_2\text{-CO}$	Aceite
	 -O-CH ₂ -CO	Aceite
	 -O-CH-CO CH ₃	Aceite viscoso
	H	232°C

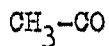
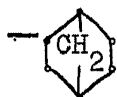
338346

22 MAR. 1967
P.F.

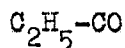


R

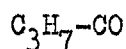
R'



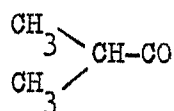
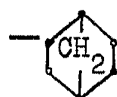
80°C



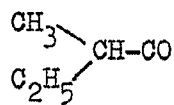
65°C



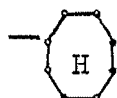
Acete



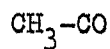
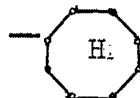
Acete



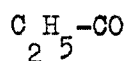
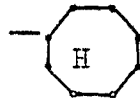
n_D²⁵ = 1,5519



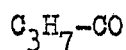
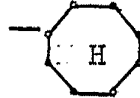
203-204°C



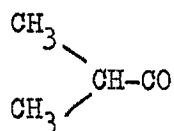
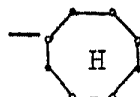
n_D²⁵ = 1,5669



79-81°C



69°C



n_D²⁵ = 1,5472

338346

22



R

R'

P.F.

	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH-CO}$	$n_D^{25} = 1,5468$
	$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH-CO}$	76°C
	H	202°C
	CH ₃ -CO	Aceite viscoso
	C ₂ H ₅ -CO	81°C
	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH-CO}$	104°C

5. 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.

10. Como agentes auxiliares para obtener disoluciones directamente pulverizables, entran

338346

5. 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 tetrahidronaftalina y naftalinas alquiladas.

10. Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables), a los que se añade agua. Para obtener emulsiones, las sustancias pueden homogeneizarse en agua en su forma inicial o en forma disuelta en un disolvente, mediante humectantes o dispersantes. No existe 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.

20. Para obtener los productos en forma de polvo, las sustancias activas se mezclan o se muelen junto con una carga sólida.

25. Los siguientes ensayos comparativos demuestran la superioridad de las mezclas conforme a la presente invención, en comparación con las sustancias activas conocidas.

Ejemplo 1:

30. En macetas de plástico de 8 cm de diámetro colocadas en el invernadero, se sembraron semillas de cebada (*hordeum vulgare*), trigo (*triticum*

338346



- vulgare) y maíz (zea mays), patatas (solanum tuberosum), mostaza silvestre (sinapis arvensis), pamplina de canarios (stellaria media), cenizo (chenopodium album), espiguilla anual (poa annua) y alopecuro (alopecurus myosuroides).
5. Sobre la tierra así preparada se pulverizó a continuación, el compuesto 1-propionil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina (I) y, a título de comparación, con el 2-metil-4-cloro-fenoxiacétato sódico (II), en dosis de cada vez 2 kg de sustancia activa dispersada en 500 l de agua por hectárea.
10. Cuatro semanas después, se pudo constatar que el compuesto I había producido un efecto herbicida más marcado que el producto II.

Los resultados obtenidos en este experimento se indican en la siguiente tabla:

	Sustancia activa	
	I	II
Plantas útiles:		
Cebada	0	10
Trigo	0	10
Maíz	0	40
Patatas	0	10
Malas hierbas:		
Mostaza silvestre	90	80-90
Pamplina de canarios	80	10-20
Cenizo	80-90	80
Espiguilla anual	80	10
Alopecuro	70	10-20

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

338346



Producen el mismo efecto biológico

que el compuesto I indicado en los ejemplos 1-4:

1-acetil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina

1-propionil-3-ciclopentil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazo

5. lina, 1-isobutiril-3-ciclopentil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina, 1-metiletilacetil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina

1-trimetilacetil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina

10. 1-crotonil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina

1-benzoil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina

1-propionil-3-norbornil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina.

Ejemplo 2:

- Las plantas trigo (*triticum vulgare*), maíz (*zea mays*), algodón (*gossypium sp.*), pamplina de canarios (*stellaria media*), amor de hortelano (*galium aparine*), espiguilla anual (*poa annua*) y especie de mijo (*panicum crus galli*) se trataron, en el momento de haber alcanzado una altura de crecimiento de entre 4 y 17 cm, con 1-propionil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina (I) y, comparativamente, con el 2-metil-4-cloro-fenoxiacétato sódico (II), ascendiendo las cantidades respectivas a 2 kg de sustancia activa por hectárea, dispersada en 500 l de agua por hectárea. Tres semanas después, se pudo constatar que I habia producido un efecto herbicida más marcado que el compuesto II.

Los resultados obtenidos en este experimento se indican en la siguiente tabla:

30.

330346

22 MAR.



Sustancia activa

	I	II	
Plantas útiles:			
	Trigo	0	0-10
5.	Maíz	10	40
	Algodón	0-10	60
Malas hierbas:			
	Pamplina de canarios	90-100	20
	Amor de hortelano	80	10
10.	Espiguilla anual	80	0
	Especie de mijo	100	0-10

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

15. Producen el mismo efecto biológico que el compuesto I indicado en los ejemplos 1-4:
- 3-ciclopentil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
 - 1-acetil-3-ciclopentil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
 - 1-metiletilacetil-3-ciclopentil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
- 20.
- 1-butiril-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
 - 1-isobutiril-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
 - 1-dimetilacril-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
- 25.
- 1-ciclopropanoil-3-ciclooctil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
 - 1-acetil-3-ciclooctil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
- 30.
- 1-propionil-3-ciclooctil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina

338346



1-acetil-3-ciclododecil-2,4-dioxo-tetrahidroquinazolina

3-ciclododecil-2,4-dioxo-tetrahidroquinazolina.

Ejemplo 3:

5. Un campo experimental en el que se había sembrado mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), pamplina de canarios (*stellaria media*), camomila (*matricaria chamomilla*), cenizo (*chenopodium albúm*), espiguilla anual (*poa annua*) y alopecuro (*alopecurus myosuroides*) se trató, el mismo día de la siembra, con 1-pro-
10. pionil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahidroquinazolina (I) y, a título de comparación, con 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina, aplicando en ambos casos 5 -
15. kg de sustancia activa por hectárea, dispersada en 500 l de agua/hectárea. Después de brotadas las malas hierbas de hojas anchas y de hojas estrechas, el terreno experimental sobre el que se había aplicado el compuesto I mostró señales más marcadas del efecto herbicida que el terreno tratado con II.

20. Ejemplo 4:

- Sobre un terreno agrícola útil cu-
bierto de mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), pam-
plina de canarios (*stellaria media*), camomila (*matricaria chamomilla*), cenizo (*chenopodium albúm*), espi-
25. guilla anual (*poa annua*) y alopecuro (*alopecurus myosuroides*) se pulverizó, en el momento de haber alcanzado las plantas una altura de crecimiento de entre 3 y 8 cm, el compuesto 1-propionil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahidroquinazolina (I) y, a título de compa-
30. ración, 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina (II),

338346



22 MAR. 1964

en dosis de cada vez 5 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 l de agua por hectárea. Algunos días después, ya se pudo constatar que las malas hierbas de hojas anchas y de hojas estrechas tratadas con I habían sufrido daños más fuertes que las tratadas con el compuesto II. Al cabo de 3 semanas, casi todas las plantas resultaron completamente destruidas.

5.

Producen el mismo efecto biológico

10.

que el compuesto I indicado en los ejemplos 1-4:
 1-(2',4'-diclorofenoxi-o-propionil)-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
 3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
 3-norbornil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina

15.

1-(metil-etil-butyl-acetil)-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
 1-(2'-etilhexanoil)-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina

20.

1-(2',4'-diclorobenzoil)-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
 1-fenoxiacetil-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina
 1-(2'-metil-4'-clorofenoxi)-acetil-3-ciclopentil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina

25.

1-(2',4'-diclorofenoxiacetil)-3-ciclohexil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina,

1-acetil-3-norbornil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina

30.

1-isobutiril-3-norbornil-2,4-dioxo-tetrahydroquinazolina



338346

338346

1-metiletilacetil-3-norbornil-2,4-dioxo-tetrahidroqui
nazolina.

1-isobutiril-2,4-dioxo-tetrahidroquinazolina

1-metiletilacetil-3-ciclooctil-2,4-dioxo-tetrahidro-
5. quinazolina

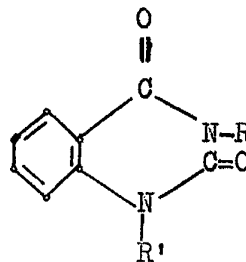
1-propionil-3-ciclododecil-2,4-dioxo-tetrahidroquina
zolina.

N O T A

Descrita suficientemente la natu-

- 10. raleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposi-
ciones anteriormente indicadas son susceptibles de -
modificaciones de detalle en cuanto no alteren su -
principio fundamental. También se hace constar que
- 15. el invento corresponde a una solicitud de patente -
presentada en Alemania con fecha 24 de marzo de 1966,
bajo el número B 86342 IVa/45 1, acogándose por tan-
to a los beneficios que conceden los Convenios Inter-
nacionales en vigor, siendo lo que constituye la esen-
- 20. cia del referido invento y por lo que se solicita -
Patente de Invención por 20 años en España sobre:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN HERBICIDA"; -
caracterizándose por lo siguiente:

- 25. 1ª.- Procedimiento para la obten-
ción de un herbicida, que contiene un compuesto de -
fórmula I:

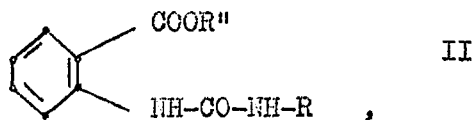


I



22 MAR 1960 338346³³8346

- en la que R significa un radical cicloalquilo y R' re-
 presente un átomo de hidrógeno o el grupo CO-A, en -
 cuyo caso A significa un radical alifático, un grupo
 ciclopropilo o un grupo fenilo eventualmente susti-
 tuído por cloro o un grupo fenoximetilo eventualmen-
 te sustituido por cloro y/o metilo o un grupo feno-
 xi- α -propilo, caracterizado porque en una primera eta-
 pa se obtiene un compuesto de fórmula I calentando -
 en presencia de un agente de condensación ácido, un
 10. ácido de ureidos o su éster, de fórmula II,



- en la que R tiene el significado arriba indicado y -
 R'' representa hidrógeno o un grupo alquilo, para ha-
 cer entonces reaccionar eventualmente la 3-ciclo-al-
 quil-2,4-dioxo-tetrahidroquinazolina así obtenida con
 15. un halogenuro de acilo, en presencia de una sustancia
 aceptora ácidos y, a opción, en una segunda etapa, el
 compuesto de fórmula I se mezcla con un material de
 carga sólido o líquido.

20. 24.- Procedimiento para la obten-
 ción de un herbicida; tal y como queda sustancialmen-
 te descrito en la presente Memoria.



22 MAR. 1967

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

22 MAR. 1967

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

Abogado de la Empresa