

352494.

6 ABR.



PATENTE DE INVENCION

=====

O.Z. 24 815.

Memoria Descriptiva

sobre:

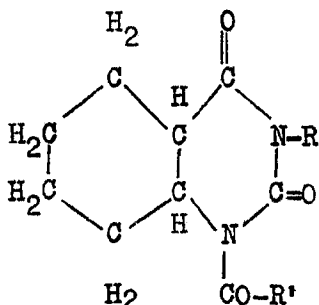
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
COMPOSICIONES HERBICIDAS".

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

La presente invención se refiere a un
procedimiento para la obtención de composiciones
dotadas de una excelente eficacia herbicida y que
contienen como ingrediente activo 2,4-dioxo-deca-
5. hidroquinazolininas de fórmula:



5.



10.

en donde R representa un grupo alquilo con 2 hasta 4 átomos de carbono y R' significa un radical alquilo substituído por flúor, bromo o yodo o por un grupo benzoiiloxi o aciloxi eventualmente substituído.

De entre las sustancias activas objeto de la presente invención se citan, a continuación, a título de ejemplo, los compuestos siguientes:

15.

1-(α, α -dimetil- β -bromopropionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -yodopropionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -acetoxi-propionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -propioniloxi-propionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -isobutiriloxi-propionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -pivaloiloxi-propionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -benzoiloxipropionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -[2',4'-

20.

diclorofenoxi- α' -propioniloxi]-propionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -[2-metil-4-clorofenoxi-acetiloxi]-propionil-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina,

25.

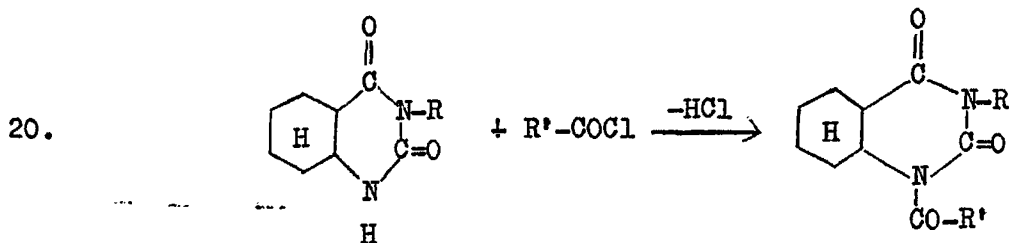
1-(α, α -dimetil- β -acetoxi-propionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -(2',4'-diclorobenzoiiloxi)-propionil-3-sec.-butil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina, 1-(α, α -dimetil- β -crotonil-oxi-propionil-3-isobutil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina, 1-(α, α -dimetil- β -[α' -metil-butiriloxi]-propionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -crotonil-oxi-propionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -acetoxipivaloil-oxi-propionil)-, 1-(α, α -dimetil- β -[2',4'-dicloro-

30.



- benzoiloxi] -propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-deca-
 hidroquinazolina, 1-(α,α -dimetil- β -bromo-propionil)-,
 1-(α,α -dimetil- β -acetoxi-propionil)-, 1-(α,α -di-
 metil- β - [α' -metilbutiriloxi] -propionil)-, 1-(α,α -
 5. dimetil- β -acetoxipivaloiloxi-propionil)-3-isobutil-
 2,4-dioxo-decahidroquinazolina, 1-(α,α -dimetil- β -
 bromo-propionil)-, 1-(α,α -dimetil- β -[α' -metilbuti-
 riloxi] -propionil)- 1-(α,α -dimetil- β -pivaloiloxi-
 propionil)-, 1-(α,α -dimetil- β -crotoniloxi-propionil)
 10. -3-sec.-butil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina.

Las nuevas sustancias activas objeto de la
 presente invención pueden sintetizarse, según el es-
 quema abajo trazado, mediante acilación de las corres-
 pondientes 3-alkil-2,4-dioxo-decahidroquinazolinias
 15. con los correspondientes halogenuros de ácido carbo-
 xílico, preferentemente cloruros de ácido carboxílico,
 en presencia de algún aceptor de HCl.



En estas fórmulas, R y R' tienen los significados an-
 tes mencionados.

25. Como todos los compuestos herbicidas objeto
 de la presente invención pueden obtenerse según proce-
 dimientos análogos se describe a continuación más en
 detalle la

30. Preparación de la 1-(α,α -dimetil- β -acetoxi-propio-
 nil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina:

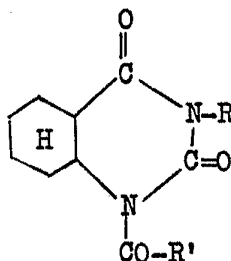


- 21 partes (partes en peso) de 3-isopropil-
-2,4-dioxo-decahidroquinazolina se disuelven en una
mezcla de 300 partes de tolueno y 40 partes de tri-
etilamina. A esta disolución se añaden, gota a gota,
5. 26,8 partes de cloruro de α, α -dimetil- β -acetoxi-
propionilo. Para completar la reacción, se agita la
mezcla por 8 horas a 80°C y se separa luego por fil-
tración el hidrocioruro de trietilamina formado. El
10. filtrado se neutraliza mediante un lavado con agua,
se seca luego con sulfato sódico anhidro y se concen-
tra por evaporación en vacío, con la ayuda de una bom-
ba de chorro de agua. Se obtienen 35 partes de un re-
siduo cristalino, el cual es purificado por recrista-
lización en metanol. El producto puro así obtenido
15. funde a 118°C.

Los nuevos compuestos activos se presentan
en forma de sustancias cristalinas incoloras o de
aceites viscosos y se distinguen por su elevada esta-
bilidad química y térmica.

20. Entre las nuevas sustancias activas objeto
de la presente invención figuran, entre otras, las
enumeradas en la tabla siguiente:

25.





R	-CO-R'	Fp
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{Cl}$	Aceite viscoso amarillo
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{Br}$	72°C
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_2\text{H}_5$	48°C
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Aceite ama- rillo
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COCH}_3$	70°C
$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{Br}$	P.E. $0,3 = 164^\circ\text{C}$
$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	74°C
$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_2\text{H}_5$	P.E. $0,2 = 177^\circ\text{C}$
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	97°C



R	-CO-R'	Fp
5. $\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	73°C
10. $\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Aceite de color amarillo claro

Los compuestos objeto de la presente invención pueden aplicarse en forma de disoluciones, emulsiones, suspensiones o polvos. 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 de hulla y aceites de procedencia vegetal o animal, además de hidrocarburos cíclicos, tales como tetrahidronaftalina, y naftalinas alquiladas.

Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados de emulsión, pastas, 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. Existe asimismo la posibilidad de preparar, a partir de la substancia activa, un emulgento o dispersante y eventualmente un disolvente, con centrados diluibles con agua.

5.

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

En los siguientes ejemplos se explica más en detalle la aplicación de los productos herbicidas objeto de la presente invención.

10.

EJEMPLO 1 :

Una tierra en la que se había sembrado semillas de maíz (zea mays), patatas (solanum tuberosum), mostaza silvestre (sinapis arvensis), cenizo (chenopodium album), pamplina de canarios (stellaria media), ortiga menor (urtica urena), acedera (rumex acetosa), espiguilla anual (poa annua) y una especie de mijo (panicum crus galli), se trató, en el invernadero, con 1-(α , α -dimetil- β -acetosi-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina (I) y con 1-(α , α -dimetil- β -bromopropionil)-3-isopropil-2,4-dioxodecahidroquinazolina (II), en dosis de cada vez 1,5 kg/hectárea de substancia activa dispersada en 500 litros de agua por hectárea.

15.

20.

25.

Tres a cuatro semanas después, las malas hierbas, mostaza silvestre (sinapis arvensis), cenizo (chenopodium album) pamplina de canarios (stellaria media), ortiga menor (urtica urens), acedera (rumex acetosa), espiguilla anual (poa annua) y panicum crus

30.



galli (especie de mijo) resultaron casi completamente destruídas, mientras que el maíz (zea mays) y las patatas (solanum tuberosum) experimentaban un crecimiento normal y sin mostrar señales de daño alguno.

5. El mismo efecto biológico que I y II, lo producen las sustancias activas siguientes:

1-(α, α -dimetil- β -yodo-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxodecahidroquinazolina;

10. 1-(α, α -dimetil- β -propioniloxi-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;

1-(α, α -dimetil- β -isobutiriloxi-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;

1-(α, α -dimetil- β -[2',4'-diclorofenoxiacetiloxi]-propionil)-3-sec.-butil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;

15. 1-(α, α -dimetil- β -acetoxi-propionil)-3-sec.butil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;

1-(α, α -dimetil- β -crotoniloxi-propionil)-3-isobutil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;

20. 1-(α, α -dimetil- β -[α -metilbutiriloxi]-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;

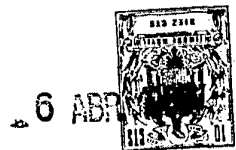
1-(α, α -dimetil- β -pivaloiloxi-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;

1-(α, α -dimetil- β -[acetoxipivaloiloxi]-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;

25. 1-(α, α -dimetil- β -bromopropionil)-3-isobutil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;

1-(α, α -dimetil- β -(acetoxipivaloiloxi)-propionil)-3-isobutil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;

30. 1-(α, α -dimetil- β -crotoniloxi-propionil)-3-sec.-butil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;



1-(α, α -dimetil- β -[α -metil-butiriloxi]-propionil)-
 3-sec.-butil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;
 1-(α, α -dimetil- β -pivaloiloxi-propionil)-3-sec.-butil-
 2,4-dioxo-decahidroquinazolina.

5. EJEMPLO 2 :

En el invernadero, las plantas cebada (*hordeum vulgare*), maíz (*zea mays*), patatas (*solanum tuberosum*), cenizo (*chenopodium album*), ortiga menor (*urtica urens*), mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), pamplina de canarios (*stellaria media*), acedera (*rumex acetosa*), espiguilla anual (*poa annua*) y especie de mijo (*panicum crus galli*), de entre 5 y 10 cm de altura de crecimiento, se trataron con 1-(α, α -dimetil- β -acetoxi-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina (I), 1-(α, α -dimetil- β -bromo-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina (II) 1-(α, α -dimetil- β -yodo-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina (III) y, a título de comparación, con la sal potásica conocida del ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (IV), en dosis de cada vez 1,5 kg/hectárea de sustancia activa dispersada o disuelta en 500 litros de agua por hectárea. Tres a cuatro semanas después de efectuado el tratamiento, se obtuvieron los siguientes resultados:

25.	Substancia activa				
	I	II	III	IV	
<u>Plantas útiles:</u>					
	Cebada	10	10-20	10	10
	Maíz	10	0	0	30
30.	Patatas	10	0-10	0	20



Substancia activa

	I	II	III	IV	
<u>Malas hierbas:</u>					
	Genizo	90-100	90-100	100	90-100
5.	Ortiga menor	90-100	100	100	90
	Mostaza	90-100	90-100	100	90-100
	Pamplina	80-90	80-90	90-100	20
	Acedera	80-90	90	90-100	70
	Espiguilla	80-90	90-100	90-100	0-10
10.	Especie de mijo	80	90-100	90-100	0

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

Producen el mismo efecto biológico que I,

II y III:

15. 1-(α, α -dimetil- β -[2'-metil-4'-clorofenoxi- α' -propioniloxi]-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina;

1-(α, α -dimetil- β -[ω' -clorocaproiloxi]-propionil)-3-isopropil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina.

20. En caso de aplicar los productos objeto de la presente invención en dosis más elevadas, producen un efecto herbicida total.

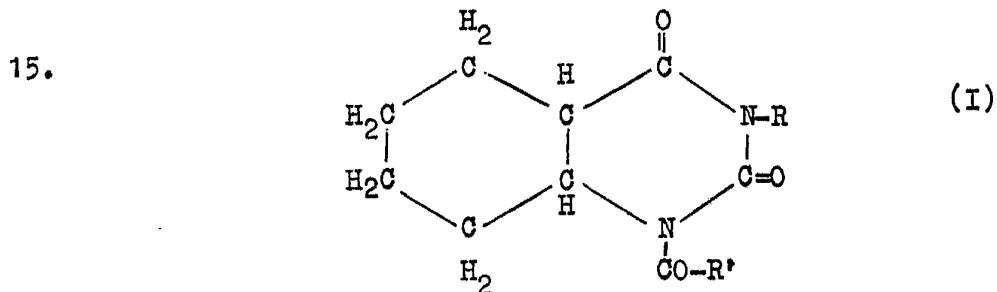
- N O T A -

25. 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



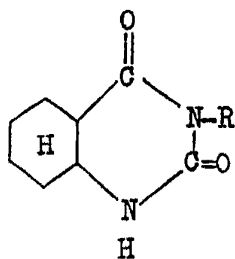
5. corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 7 de abril de 1967, bajo el número B 91956 IVa/45 1, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas, que como ingrediente activo contienen una 2,4-dioxo-decahidroquinazolina sustituida, de fórmula general:



20. en la que R significa un grupo alquilo con 2 hasta 4 átomos de carbono y R' representa un radical alquilo sustituido por flúor, bromo o yodo o por un grupo benzoiloxi o aciloxi eventualmente sustituido, caracterizado porque en una primera etapa, se obtiene

25. el ingrediente activo de fórmula I, mediante reacción de una 3-alquil-2,4-dioxo-decahidroquinazolina de fórmula general:



(II)

5.

en la que R tiene el significado anteriormente señalado con un halogenuro de ácido carboxílico, preferentemente con un cloruro de ácido carboxílico, en presencia de un aceptor de ácido y, en una segunda etapa, la substancia activa así obtenida se mezcla con una carga sólida o líquida.

10.

2ª.- Procedimiento para la obtención de

composiciones herbicidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

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

6 APR 1968

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK

AKTIENGESELLSCHAFT,

GOMEZ ACEBO Y MODEI

Dr. D. Firmado: F. Hernández Rula