

Cas 5a-3134

RECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE A 01
SUBCLASE M



382704

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZABICICLOOCTANOS
SUBSTITUIDOS", a favor de la firma suiza AGRIPAT S.A., re-
sidente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a nuevos azabici-
clooctanos substituidos, al procedimiento para su prepara-
ción, además agentes herbicidas que contienen como materias
activas tales azabiciclooctanos substituidos y a un procedi-
miento para la lucha contra malas hiervas herbáceas y de ho-
jas anchas empleando las nuevas materias o los agentes que
las contienen.

10. En las patentes estadounidenses nº 3 133 947,
3 198 786 y 3 344 134 se describen los herbicidas tiocarpa-
mato de N-polimetileno, tiocarbamato de N-oxapolimetileno



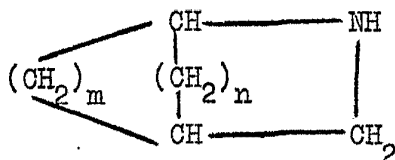
382704

emplea aquí y en lo que sigue para el 6-azabicyclo[3.2.1]octano y para el 2-azabicyclo[2.2.2]octano, que están substituidos en las posiciones 2 ó 6 en el átomo de nitrógeno por un grupo carboxílico modificado.

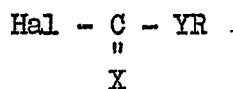
5. En la fórmula I han de comprenderse por radicales alquílicos inferiores R radicales de cadena rectilínea o ramificada con de 1 hasta 6 átomos de carbono, preferentemente de 1 hasta 4, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario, tercibutilo, etc. Tal radical
10. alquílico inferior puede estar substituído de forma única o múltiple por halógeno, a saber por fluor, bromo o yodo. Como radicales alquénílicos inferiores entran en consideración radicales con de 3 hasta 6 átomos de carbono, preferentemente 3 ó 4, como los radicales alílico o metílico, un radical
15. propenílico o butenílico. También tales radicales alquénílicos pueden estar substituídos de forma única o múltiple por fluor, cloro, bromo o yodo. Los radicales cicloalquílicos R pueden mostrar hasta 6 átomos de carbono en calidad de miembros cíclicos. Así por ejemplo entran en consideración
20. los siguientes radicales cicloalquílicos: ciclopropilo, 1-metil-ciclopropilo-ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo. Como radicales cicloalquénílicos se prefieren el radical ciclopentenílico y el radical ciclohexenílico.

25. Los nuevos azabicyclooctanos substituídos de la fórmula I se preparan según la invención haciendo reaccionar un azabicyclooctano de la fórmula II:

= 4 =
382704

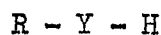


5. como tal o en forma de una de sus sales de adición con ácidos en presencia de una base inorgánica u orgánica, o con un halogenuro de un ácido tiocarbónico de la fórmula III:



10.

o con los componentes de formación de uno de tales halogenuros, a saber con fosgeno o tiofosgeno y la sal alcalino-metálica de un alcohol o mercaptano de la fórmula IV:



15.

En las fórmulas II hasta IV R, m, n, Y y X tienen las significaciones indicadas en la fórmula I, Hal significa en la fórmula III cloro o bromo. En la reacción de un azabicyclooctano de la fórmula II con fosgeno o tiofosgeno el compuesto N-halogeno(tio) carbonilo, obtenido como producto intermedio, puede hacerse reaccionar sin ulterior purificación directamente con una sal alcalina de un alcohol o mercaptano de la fórmula IV.

20.

25. Para la preparación de azabicyclooctanos substituídos de la fórmula I, en la que X significa oxígeno o azufre e Y azufre, se prefiere la siguiente variante dentro del



382704

procedimiento: un azabicyclooctano de la fórmula II se hace reaccionar como tal o en forma de una de sus sales de adición de ácido en presencia de una base inorgánica u orgánica, con un compuesto de la fórmula

5.



en la que X significa oxígeno o azufre, y un compuesto de la fórmula V:

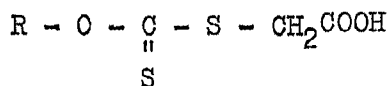


10.

en la que Hal significa cloro o bromo.

Para la preparación según la invención de azabicyclooctanos sustituidos de la fórmula I, en la que X significa azufre e Y oxígeno, se prefiere hacer reaccionar un azabicyclooctano de la fórmula II con un éster del ácido xantogenoacético de la fórmula VI

15.



en presencia de una base orgánica o inorgánica. El azabicyclooctano de la fórmula II puede utilizarse como tal o en forma de sus sales de adición de ácido.

20.

Para las reacciones según la presente invención se emplean azabicyclooctanos de la fórmula II o en forma de bases libres o en forma de sus sales de adición de ácido, para lo cual los más adecuados son los hidrohalegenuros, clorhidratos, bromhidratos y yodhidratos, sulfatos o bisulfatos, fosfatos y bifosfatos, carbonatos y bicarbonatos. Los

25.



compuestos de la fórmula II son ya conocidos y se obtienen según procedimientos conocidos por reducción de las correspondientes imidas (lactamas) cíclicas.

Para las reacciones según la presente invención

5. entran en consideración como bases inorgánicas, hidróxidos y carbonatos de los metales alcalinos y alcalino-térreos, en especial hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico y carbonato potásico, además los hidróxidos y carbonatos del litio, bario, estroncio, magnesio así como compuestos amónicos cuaternarios, que en presencia de agua reaccionan como bases, por ejemplo hidróxido de tetrametilamonio, etc., como bases orgánicas aminas terciarias, como trialkilaminas, piridina y bases piridínicas, igualmente puede servir el azabicyclooctano utilizado en exceso de la fórmula II para
10. captar el haluro de hidrógeno que se libera en la reacción.
- 15.

Es aconsejable realizar las reacciones según la invención en diluyentes o disolventes inertes respecto a los participantes en la reacción. Para ello son adecuados: los hidrocarburos aromáticos y alifáticos y los hidrocarburos

20. halogenados, como pentano, hexano, benceno, tolueno, xilenos, cloruro metilénico, cloroformo, tetracloruro de carbono, éteres y compuestos etéreos, como éter dialquílico, tetrahydrofurano; los alcoholes como etanol; las amidas N,N-dialquiladas y el agua, así como las mezclas de tales disolventes con
25. agua, y sistemas de dos fases de agua y disolventes no mez-

382704

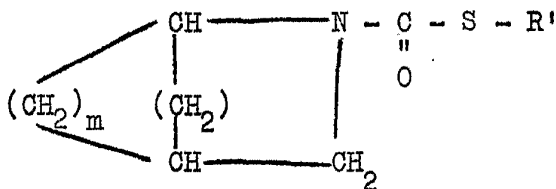


clables con agua o mezclables sólo de forma limitada.

Mediante las materias activas de la fórmula I se dañan o se aniquilan durante el crecimiento, con buen éxito, malas hierbas de uno o varios años de raíces profundas difi-

- 5. cilmente atacables. La aplicación de las nuevas materias activas puede tener lugar con el mismo éxito antes del crecimiento (preemergencia) y después del crecimiento (postemergencia). Así las malas hierbas de los campos como por ejemplo del tipo del mijo (*Panicum* sp.), del tipo de la mostaza (*Sinapis* sp.), del tipo de los quenopodios (*Chenopodiaceae*), alopecuro de los campos (*Alopecurus* sp.), y otros tipos de alazanes, por ejemplo *Amaranthus* sp., gramináceas, por ejemplo *Lolium* sp., compositifloras, por ejemplo *Taraxacum* sp., tipos de manzanilla (*Matricaria* sp.) pueden destruirse o dificultarse durante su crecimiento sin provocar daños en los
- 10. vegetales útiles, como cereales, maiz, algodón, remolachas azucareras, habas soya.
- 15.

- 20. De los azabicyclooctanos substituídos de la fórmula I son adecuados especialmente para la lucha contra malas hierbas de hojas anchas y herbáceas en cultivos de arroz los que corresponden a la fórmula VII:



- 25. En esta fórmula R' significa un radical alquílico o alquenílico inferior

382704



m significa el número 2 ó 3
n el número 1 ó 2
con lo que debe ser $m + n = 4$

Con estas materias activas se atacan en los culti-

5. vos de arroz las malas hierbas difíciles de eliminar: por ejemplo en cultivos de arroz con agua la *Echinochloa* sp., *Eleocharis* sp., *Panicum* sp., *Cyperaceen*, *Paspalum* sp., etc.; en cultivos de arroz secos igualmente la *Echinochloa* sp., *Digitaria* sp., *Brachiaria* sp., *Sida* sp., *Cyperaceen*, *Acanthosperum* sp., etc. Como que las materias activas en las concentraciones de empleo usuales no son tóxicas para los animales de sangre caliente, peces ni para los animales nutritivos de los peces, los vegetales mueren paulatinamente y no perjudican con ello ni el balance de oxígeno ni el equilibrio biológico y son pues muy adecuadas para el empleo en cultivos de arroz con agua. Además las materias activas poseen un amplio espectro eficaz contra malas hierbas acuáticas de diferente clase, por ejemplo vegetales que emergen, vegetales acuáticos con y sin hojas palmípedas, vegetales sumergidos, algas, etc. El amplio espectro activo de los nuevos azabicyclooctanos substituídos de la fórmula I permite utilizarlos también para la importante lucha contra cizañas y malas hierbas en cultivos de arroz cerrados, como zanjas, canales, diques, etc. Mediante estas materias activas se destruyen no sólo las citadas cizañas que se presentan en cultivos de

382704



arroz, si no también otras malas hierbas herbáceas y de hojas anchas. Las materias activas pueden emplearse para la preparación de sembrados de arroz y después del crecimiento de los vegetales también para la aniquilación de malas hierbas

5. que empiecen ya a desarrollarse. Tanto el arroz sembrado en agua como también en cultivos secos no sufre ningún daño en la aplicación de los nuevos azabicyclooctanos substituidos con las cantidades de empleo usuales. Las cantidades a emplear son diferentes y dependen del momento de la aplicación.
10. Se hallan entre 0,5 y 6, preferentemente 4 kg de materia activa por hectárea, si se aplican antes del crecimiento de los vegetales. Cantidades de 10 a 30 kg de materia activa por hectárea se emplean para una total destrucción de todas las malas hierbas, por ejemplo en la tierra para cultivo de barbechos vecinos y para la determinación del efecto herbicida general. La sucesión de cultivos importante para el cultivo del arroz puede tener lugar, con empleo de las nuevas materias activas, sin perjuicio. Además tales azabicyclooctanos substituidos pueden emplearse también como reguladores del crecimiento, por ejemplo para el deshojamiento, retardo de la floriscencia, etc; algunos actúan de forma estimulante sobre los órganos acumulativos vegetativos en diferentes tipos de vegetales, en muchos casos con disminución simultánea del crecimiento longitudinal.
25. Los siguientes ejemplos aclaran la preparación de los nuevos azabicyclooctanos de la fórmula I. Si no se expre-

382704



sa lo contrario, las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1

5.

Se disuelven 14 g de clorhidrato de 6-azabicyclo-
[3.2.1]octano y 8,0 g de hidróxido sódico en 200 cc de agua,
se cubre con 200 cc de éter de petróleo y la mezcla se enfría
a 0 - 5°. A esta temperatura se instilan gota a gota agitando
11,8 g de éster S-etílico del ácido clorotiofórmico. Después
de 30 minutos se separan las fases, la fase acuosa se ex-
trae en éter de petróleo, se seca y el disolvente se evapo-
ra en vacío. Por destilación del residuo oleaginoso amarillo
se obtienen 15,2 g del 6-(etiltio-carbonil)-6-azabicyclo-

10.

[3.2.1]octano con el punto de ebullición 90 - 95°/ 0,001 mm.

15.

EJEMPLO 2

A una solución de 14,0 g de clorhidrato de 2-azabi-
ciclo[2.2.2]octano y 8,0 g de hidróxido sódico en 200 cc de
agua se introducen a 0 - 5° 5,7 g de oxisulfuro de carbono.
Se agita todavía aproximadamente durante 1 hora a esta tem-
peratura y se agrega a la mezcla 10,5 g de bromuro etílico.
La mezcla se agita durante 8 horas a unos 20° y el aceite
formado se extrae con cloruro metilénico, se seca y el disol-

20.

25.

382704



- vente se evapora en vacío. El residuo oleaginoso se destila a 0,05 mm y a una temperatura de baño de unos 180°. Se obtienen 15,5 g de 2-(etiltio-carbonil)-2-azabicyclo[2.2.2]octano en forma de aceite con el índice de refracción de $n_D^{20} = 1,5382$;
5. punto de ebullición 96 - 100° a 0,1 torr.

EJEMPLO 3

- a) Se mezcla una solución de 7 g de clorhidrato de 10. 6-azabicyclo[3.2.1]octano en 100 cc de agua con una solución acuosa de 8,5 g de ácido etilxantogenoacético y 3,8 g de hidróxido sódico. La mezcla se deja reposar durante 3 días y después se extrae con cloruro metilénico. La solución de cloruro metilénico se lava con ácido clorhídrico 0,5 N, se 15. seca y se evapora en vacío. Se obtienen 6,5 g de 6-(etoxi-tio-carbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano en forma de aceite con el índice de refracción: $n_D^{20} = 1,5470$.

- b) A una solución enfriada con hielo a 0° de 14,8 g de clorhidrato de 6-azabicyclo[3.2.1]octano en 200 cc de 20. agua se agrega una solución de 11,5 g de tiofosgeno en 100 cc de benceno y se instila, agitando fuertemente, y refrigerando bien una solución de 8 g de hidróxido sódico en 60 cc de agua. La reacción finaliza cuando ha desaparecido la coloración roja de la solución de tiofosgeno y la fase acuosa 25. reacciona débilmente alcalina. Se separa la capa bencénica, se extrae la fase acuosa con benceno y las soluciones bencé-

= 12 =

382704



5. nicas se secan con cloruro cálcico. A la solución bencénica del cloruro de 6-azabicyclo[3.2.1]octano-6-tiocarbonilo se le agrega una solución de 2,3 g de sodio en 100 cc de etanol (exento de agua) y se deja reposar durante 2 horas. El cloruro sódico precipitando se filtra y la mezcla de disolventes se evapora en vacío. El aceite originado (13,5 g) es idéntico al descrito en 3a).

EJEMPLO 4

10.

- A una solución de 7,0 g de clorhidrato de 2-azabicyclo[2.2.2]octano en 100 cc de agua se le agrega una solución de 3,8 g de hidróxido sódico. Se enfría a 0° y a la mezcla se le introducen, gota a gota, agitando a 0 - 5°, 3,62 g de sulfuro de carbono. Después de agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, se trata la solución reaccional con 3,8 g de cloruro alílico y se agita durante otras 6 horas. El aceite precipitado se recoge en cloruro metilénico, se seca y el disolvente se evapora en vacío. El aceite amarillento se destila a 0,1 mm y a una temperatura de baño de 190 - 200° y se obtienen 7,7 g de un aceite viscoso incoloro. El 2-(aliltiocarbonil)-2-azabicyclo[2.2.2]octano tiene el índice de refracción de $n_D^{20} = 1,6183$.

20. Los siguientes azabicyclooctanos de la fórmula I
25. se prepararon según los métodos descritos en los Ejemplos precedentes:



Nº	Compuestos	Datos físicos
5	6--(metiltio-carbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano	$n_D^{20} = 1,5415$
5.	6--(isopropiltiocarbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano	Punto de ebullición 85-87°/0,2 Torr
7	6--(n-butiltio-carbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano	$n_D^{20} = 1,5225$
10.	8 6--(aliltio-carbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano	$n_D^{20} = 1,5447$
9	6--(n-propiltio-carbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano	Punto de ebullición 100-101° 0,5 Torr
15.	10 6--(butiltio-sec.-carbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano	Punto de ebullición 98-100°/0,01 Torr
11	6--(3'-cloropropiltio-carbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano	Punto de ebullición 124-126°/0,1 Torr
20.	12 6--(metiltio-tiocarbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano	$n_D^{20} = 1,6159$
13	6--(etiltio-tiocarbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano	$n_D^{20} = 1,6059$
14	6--(n-propiltio-tiocarbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano	$n_D^{20} = 1,5946$

382704



Nº	Compuestos	Datos físicos	
15	6-(n-butiltio-tiocarbonil)-6-azabicyclo 3.2.1/octano	$n_D^{20} = 1,6689$	
5.	16	6-(aliltio-tiocarbonil)-6-azabicyclo 3.2.1/octano	$n_D^{20} = 1,6138$
17	6-(2'-cloroaliltio-tiocarbonil)-6- azabicyclo3.2.1/octano	$n_D^{20} = 1,6176$	
18	6-(cis-3'-cloroaliltio-tiocarbonil)- -6-azabicyclo3.2.1/octano	$n_D^{20} = 1,6210$	
10.	19	6-(trans-3'-cloroaliltio-tiocarbonil)- -6-azabicyclo3.2.1/octano	$n_D^{20} = 1,6238$
20	6-(trans-buteno-(2)-il-tio-tiocarbonil)- -6-azabicyclo3.2.1/octano	$n_D^{20} = 1,6044$	
21	6-(ciclohexano-(2)-il-tio-tiocarbonil)- -6-azabicyclo3.2.1/octano	$n_D^{20} = 1,6222$	
15.	22	2-(aliltio-carbonil)-2-azabicyclo2.2.2/ octano	Punto de ebullición 86 - 92°/ 0,01 Torr
23	2-(n-propiltio-carbonil)-2-azabicyclo 2.2.2/octano	Punto de ebullición 100-102°/ 0,1 Torr	
20.	24	2-(tercibutiltio-carbonil)-2-azabicyclo 2.2.2/octano	Punto de fusión 88-90°
25	2-(etoxi-tiocarbonil)-2-azabicyclo 2.2.2/octano	$n_D^{20} = 1,5525$	
26	2-(etiltio-tiocarbonil)-2-azabicyclo 2.2.2/octano	Punto de ebullición 126-127°/ 0,01 Torr	
25.	27	2-(2'-cloro-aliltio-tiocarbonil)-2-aza- bicyclo2.2.2/octano	Punto de fu- sión 55-56°

382704



El efecto herbicida de los nuevos compuestos se aclara en los siguientes experimentos:

I. Experimento de preemergencia

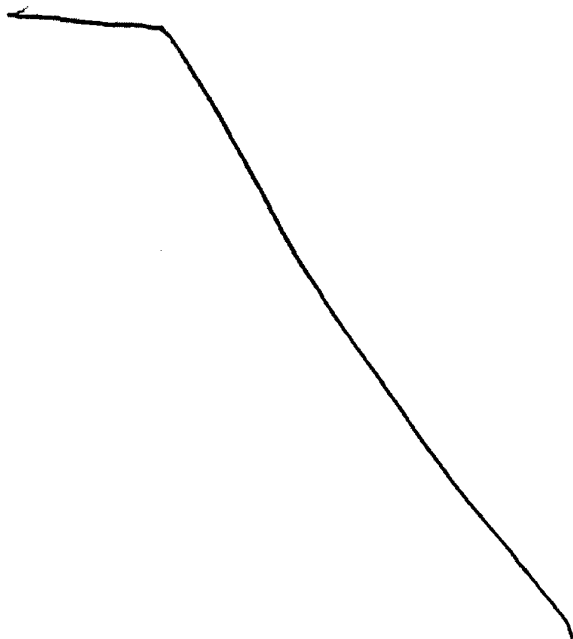
5. La materia activa en forma de un concentrado en polvo al 10% se distribuyó en una concentración de 30 kg de materia activa, en las que se sembraron los siguientes vegetales de prueba:

- Mijo (*Setaria italica*), mostaza (*Sinapis alba*),
- avena (*Avena sativa*), ray-grass (*Lolium perenne*),
- 10. y veza (*Vicia sativa*).

Las cubetas se mantuvieron en el invernadero a 20 - 24° y 70% de humedad relativa a la luz diurna.

La valoración del experimento tubo lugar después de 20 días y el dictamen según el índice noveno.

- 15. 9 = vegetales no dañados = controles
- 1 = vegetales muertos
- 8-2 = etapas intermedias de la destrucción.



382704



Tabla I

Materia activa Ejemplo Nº	Mijo (Setaria italica)	Mostaza (Sinapis alba)	Avena (Avena sativa)	Ray-grass (Lolium perenne)	Veza (Vicia sativa)
1	1	2	1	1	2
2	1	2	2	1	2
5. 4	1	2	2	1	2
5	1	2	2	2	2
6	2	2	2	2	3
7	2	3	1	2	6
9	1	2	2	1	2
10. 11	2	2	2	2	7
12	2	4	2	4	5
13	1	2	1	1	2
15	2	3	3	1	8
16	1	2	1	1	2
15. 17	2	2	2	1	3
18	1	4	7	1	7
19	2	3	3	1	7
20	1	5	3	1	8
21	2	7	7	1	8
20. 22	2	3	2	2	3
23	2	2	2	2	3
24	1	3	1	2	3
26	2	2	2	2	3
27	4	1	7	1	7



382704

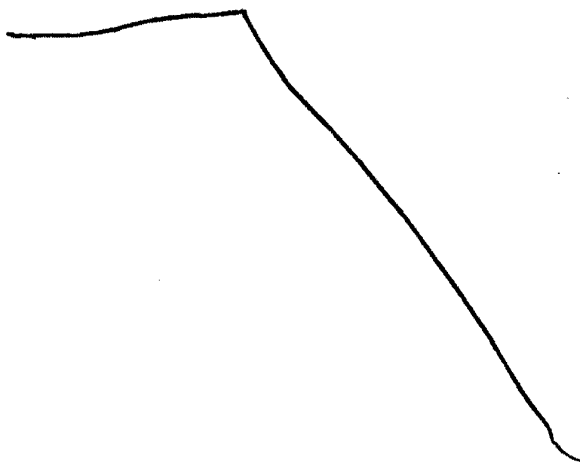
5. El concentrado en polvo al 10% tiene la siguiente composición: 10 partes de materia activa, 0,6 partes de sal sódica del ácido dibutil-naftalinsulfónico, 1 parte de un condensado (3.2.1) de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehído, 10 partes de silicato sódico-alumínico y 78,4 partes de caolín.

II. Experimento selectivo de preemergencia con los vegetales de prueba sembrados

10. Directamente después de sembrar los vegetales de prueba en las cubetas se aplicaron las materias activas en forma de suspensión acuosa, obtenida de un polvo para rociado al 25%. Sobre la superficie de la tierra. Después se mantuvieron las cubetas a 22-25° y a 50-75% de humedad relativa a la luz diurna.

15. La valoración tuvo lugar después de 28 días según el índice noveno. Se sembraron, como vegetales de prueba:

	Soja	(Glicine hyspida)
	Ray-grass itálico	(Lulium multiflorum)
20.	Mijo	(Setaria itálica)
	Panicum crus-galli	(Echinochloa crus galli)



382704



III. Experimento selectivo de preemergencia en el arroz con malas hierbas sembradas

Las cubetas rellenas con tierra se rociaron con la suspensión acuosa de la substancia y el concentrado en materia activa se colocó a unos 2 cm dentro de la tierra. Como vegetales de prueba se sembraron aquí:

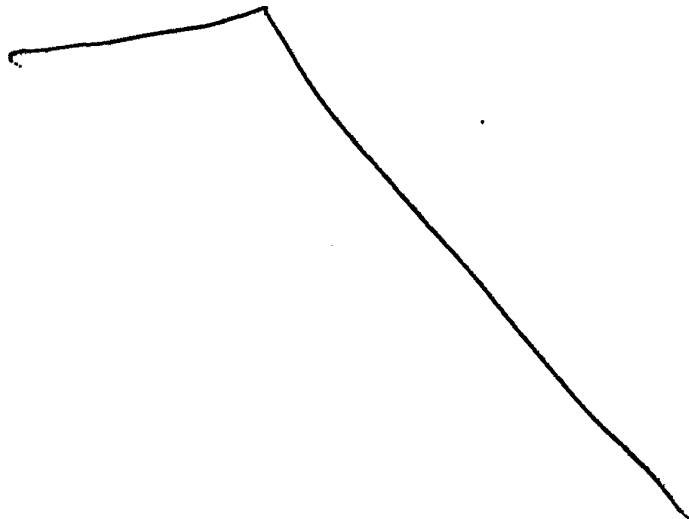
Malas hierbas: Echinochloa crus galli
Setaria glanca
Scirpus mucronatus

10. y 2 clases de arroz, el "IR 8" y el "Ribe". Después las cubetas se mantuvieron a la luz diurna a 24-27° y a 70-80% de humedad relativa.

15. Las tierras se mantuvieron muy húmedas y después de 10 días se recubrieron con una capa de agua de unos 2 a 3 cm de altura.

Después de 29 días tuvo lugar la valoración según el índice noveno.

Los resultados de los experimentos selectivos II y III están agrupados en las tablas II y III.



382704



TABLA II

Materia activa Ejemplo nº	Concentración kg/ha	Soja	Lolium multiflorum	Setaria itálica	Echinochloa crus galli
5.	8	7	3	2	1
	4	8	4	2	1
	2	8	8	4	2
10.	8	7	2	2	1
	4	7	2	3	2
	2	7	3	4	2
15.	8	7	2	1	1
	4	7	3	2	1
	2	9	3	8	1
20.	8	7	1	2	2
	4	9	1	2	2
	2	9	1	3	2
C ^x	8	7	1	5	1
	4	9	2	6	1
	2	9	3	6	1
20.	8	6	2	1	1
	4	9	3	3	3
	2	9	9	4	6

^x3-(etiltio-carbonil)-3-azabicyclo[3.2.2]nonano

(Patente USA Nº 3 344 134)

382704

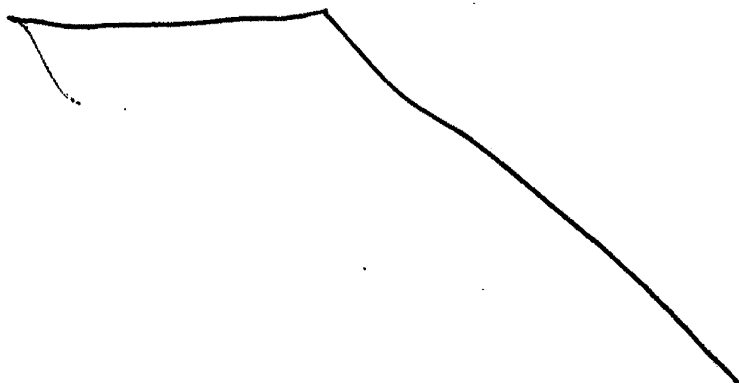


Tabla III

Produc- to nº	Concen- tración kg/ha	Arroz		Malas hierbas		
		IR 8	"Ribe"	Echinochloa crus galli	Setaria glanca	Scirpus macrona- tus
5. 1	2	8	9	2	2	2
	1	8	9	4	7	4
2	2	3	9	2	2	2
	1	-	-	-	-	-
10. 23	2	9	9	3	2	2
	1	-	-	-	-	-
A ^x	2	8	9	6	8	4
	1	9	9	9	9	8
15. B ^{xx}	2	9	9	9	9	7
	1	9	9	9	9	9

x 1-(etiltio-carbonil)-hexamtilenimina
(Patente USA nº 3.198.786)

20. x 1-(isopropiltio-carbonil)-hexamtilenimina
(Patente USA nº 3.198.786)





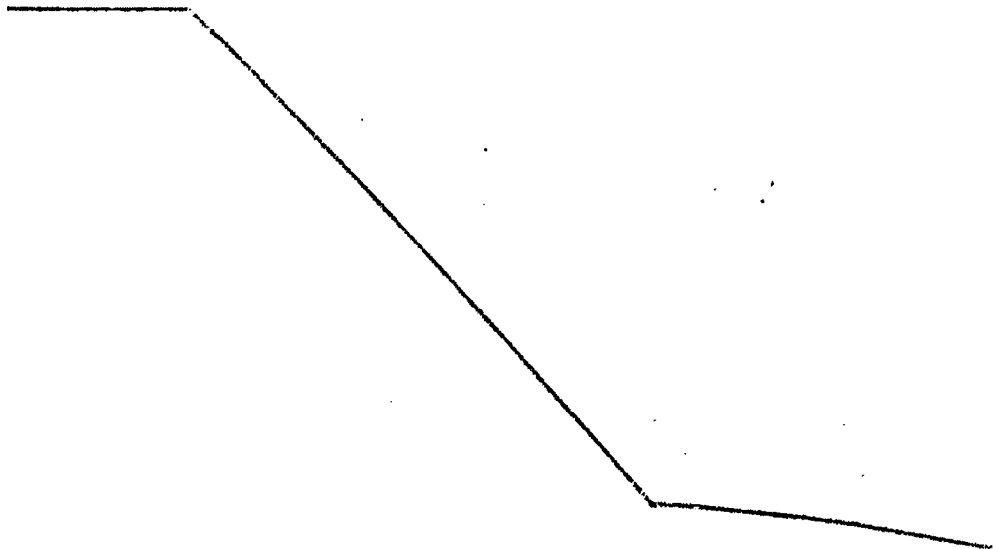
382704

IV. Experimento de post-emergencia (Arroz-Echinochloa crus galli)

5. En cubetas rellenas con tierra se sembraron el tipo de arroz "Ribe" a 10 mm de profundidad y el tipo de mijo Echinochloa crus galli a 1-5 mm de profundidad.

10. Las tierras se mantuvieron muy húmedas y después de 10 días se recubrieron con una capa de agua 2-3 cm de altura. Tan pronto como los vegetales de arroz y de Echinochloa tuvieron una altura de 10 - 12 cm y 5 - 8 cm respectivamente se rociaron con una suspensión acuosa de la materia activa. Las cubetas sembradas se mantuvieron a luz diurna a 24 - 27° y a 70 - 80% de humedad relativa.

15. La valoración tuvo lugar después de 18 días según el índice noveno y los resultados están agrupados en la tabla IV.





382704

TABLA IV

Materia activa Nº	Concentración kg/ha	Arroz	Echinochloa
5. 1	4	9	2
	2	9	3
	1	9	4
10. 2	4	7	2
	2	9	3
	1	-	-
15. 23	4	8	2
	2	9	2
	1	-	-
20. B ^x	4	9	3
	2	9	5
	1	9	9

^xVéase tabla III

20. La preparación de los agentes herbicidas según la invención tiene lugar en forma en sí conocida por mezcla y molienda íntimas de las materias activas de la fórmula general I con vehículos adecuados, eventualmente con adición de disolventes o dispersantes inertes respecto las materias ac-

382704



tivas. Las materias activas pueden emplearse y presentarse como agentes de espolvoreo, agentes de dispersión, granulados, granulados homogéneos, polvos para rociado (wetable powder), pastas, emulsiones o soluciones.

5. Para la preparación de las formas de elaboración sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de dispersión, granulados) se mezclan las materias activas con vehículos sólidos. Como vehículos sólidos entran en consideración por ejemplo caolín, talco bolus, loess, creta, piedra calcárea, calgrita, ataclay, dolomita, tierra de diatomeas, ácido silícico precipitado, silicatos alcalino-térreos, silicatos sódico-alumínico y potásico-alumínico (feldespato y mica), sulfatos cálcico y magnésico, óxido magnésico, materiales sintéticos molidos, abonos, como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, urea, productos vegetales molidos, como harina de cereales, harina de cortezas, serrín, harina de nueces, polvo de celulosa, residuos de extracciones vegetales, carbón activo, etc., sólo o mezclados entre sí. La magnitud del grano de los vehículos asciende para los agentes de espolvoreo hasta unos 0,1 mm, para agentes de dispersión desde aproximadamente 0,075 hasta 0,2 mm y para granulados a 0,2 mm y más.
- 10.
- 15.
- 20.

Las concentraciones en materia activa en las formas de elaboración sólidas asciende de 0,5 hasta 80%.

25. A estas mezclas se les puede agregar además de la

382704



- materia activa, aditivos estabilizantes y/o materias activas catiónicas, aniónicas y no iónicas, que por ejemplo mejoren la adherencia de las materias activas sobre los vegetales y las partes de vegetales (adhesivos y aglutinantes) y/o garanticen una mejor humectabilidad (humectantes) así como la dispersabilidad (dispersantes). Como aglutinantes entran en consideración por ejemplo los siguientes: mezcla oleína-cal, derivados de la celulosa (celulosa metílica, celulosa carboximetílica), éter hidroxietilglicólico de mono y dialquifenoles con 5-15 radicales de óxido etilénico por molecula y 8-9 átomos de carbono en el radical alquílico. Acidos ligninsulfónicos, sus sales alcalinas y alcalino térreas, éteres polietilenglicoles (Carbowax), éteres polietilenglicólicos de alcoholes grasos con 5-20 radicales de óxido etilénico por molécula y 8-18 átomos de carbono en la parte del alcohol graso, productos de condensación de óxido etilénico, óxido propilénico, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea-formaldehido, así como productos de latex.
- 5: materia activa, aditivos estabilizantes y/o materias activas catiónicas, aniónicas y no iónicas, que por ejemplo mejoren la adherencia de las materias activas sobre los vegetales y las partes de vegetales (adhesivos y aglutinantes) y/o garanticen una mejor humectabilidad (humectantes) así como la dispersabilidad (dispersantes). Como aglutinantes entran en consideración por ejemplo los siguientes: mezcla oleína-cal, derivados de la celulosa (celulosa metílica, celulosa carboximetílica), éter hidroxietilglicólico de mono y dialquifenoles con 5-15 radicales de óxido etilénico por molecula y 8-9 átomos de carbono en el radical alquílico. Acidos ligninsulfónicos, sus sales alcalinas y alcalino térreas, éteres polietilenglicoles (Carbowax), éteres polietilenglicólicos de alcoholes grasos con 5-20 radicales de óxido etilénico por molécula y 8-18 átomos de carbono en la parte del alcohol graso, productos de condensación de óxido etilénico, óxido propilénico, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea-formaldehido, así como productos de latex.
- 10: fenoles con 5-15 radicales de óxido etilénico por molecula y 8-9 átomos de carbono en el radical alquílico. Acidos ligninsulfónicos, sus sales alcalinas y alcalino térreas, éteres polietilenglicoles (Carbowax), éteres polietilenglicólicos de alcoholes grasos con 5-20 radicales de óxido etilénico por molécula y 8-18 átomos de carbono en la parte del alcohol graso, productos de condensación de óxido etilénico, óxido propilénico, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea-formaldehido, así como productos de latex.
- 15: productos de condensación de urea-formaldehido, así como productos de latex.
- 20: Concentrados de materia activa dispersables con agua es decir polvos para rociado (wetable powder), pastas y concentrados de emulsión representan agentes que con agua pueden diluirse a cualquier concentración deseada. Constan de materia activa, vehículo, eventualmente aditivos que estabilizan la materia activa, sustancias superficialmente activas y antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración
- 25: antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración

25

382704



en materia activa en estos agentes es de 5-80%.

- Los polvos de rociado y las pastas se obtienen mezclando y moliendo en dispositivos adecuados hasta lograr homogeneidad las materias activas con los dispersantes y los vehículos en forma de polvo. Como vehículos entran en consideración por ejemplo los citados para las formas de elaboración sólidas. En muchos casos es ventajoso el utilizar mezclas de diferentes vehículos. Como dispersantes pueden emplearse por ejemplo productos de condensación de naftalinas sulfonadas y derivados sulfonados de la naftalina con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o bien de los ácidos haftalinsulfónicos con fenol y formaldehído así como sales alcalinas, amónicas y alcalino-térreas del ácido ligninsulfónico, además sulfatos alquilarílicos, sales alcalinas y alcalino-terreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcoholes grasos, como sales de hexadecanoles sulfatados, de heptadecanoles, octadecanoles, y sales de éteres glicólicos de alcoholes grasos sulfatados, la sal sódica del etionato oleílico, la sal sódica del taururo oleilmetílico, glicoles acetilénicos dterciarios, cloruro dialquildilaurilamónico y sales alcalinas y alcalino-térreas de ácidos grasos.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

Como antiespumantes entran en consideración por ejemplo las siliconas.

- Las materias activas se tamizan, se muelen y se mezclan con los aditivos arriba indicados de modo que en los polvos de rociado la parte sólida no sobrepase una magnitud de
- 25.

382704



gramo de 0,02 hasta 0,04 mm y en las pastas de 0,03 mm. Para la preparación de concentrados emulsionados y pastas se utilizan disolventes orgánicos y agua tal como se señaló en los párrafos precedentes. Como disolventes entran en consideración por ejemplo los siguientes: alcoholes, benceno, xilenos, tolueno, sulfóxido dimetílico y fracciones de aceites minerales que hierven en la zona de los 120-130°. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes respecto a las materias activas y no pueden ser fácilmente combustibles.

10. Además los agentes según la invención pueden emplearse en forma de soluciones. La materia activa o varias materias activas de la fórmula general I se disuelven en disolventes orgánicos adecuados, mezclas de disolventes o agua. Como disolventes orgánicos pueden emplearse hidrocarburos alifáticos o aromáticos, sus derivados clorados, naftalinas alquílicas o aceites minerales sólo o mezclados entre sí. Las soluciones deben contener las materias activas en una zona de concentración de 1 hasta 20%.

20. A los agentes según la invención descritos se les puede mezclar otras materias activas biocidas o agentes biocidas. Así los nuevos agentes pueden contener además de los compuestos citados en la fórmula general I por ejemplo insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacterios-táticos o nematocidas para la aplicación del espectro activo.
25. Los agentes según la invención pueden contener además toda-



vía abonos vegetales, microelementos, etc.

A continuación se describen formas de elaboración de los nuevos azabicyclooctanos de la fórmula I. Las partes significan partes en peso.

5. Granulado

Para la preparación de un granulado al 5% se emplean las siguientes materias:

- 5 partes de 6-(etiltio-carbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano,
- 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
- 10. 3,50 partes de polietilenglicol,
- 91 partes de caolín (magnitud del grano 0,3-0,8 mm).

La materia activa se mezcla con la epiclorhidrina y se disuelve en 6 partes de acetona, sobre lo que se agrega polietilenglicol y éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre caolín y finalmente se evapora al vacío. Tales granulados pueden utilizarse para la lucha contra malas hierbas en cultivos de arroz con agua.

15.

Polvos de rociado

Para la preparación de un polvo de rociado a) al 50%, b) al 25% y c) al 10% se emplean los siguientes componentes:

- a) 50 partes de 6-(aliltio-triocarbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]octano
- 5 partes de sulfonato dibutilnaftilsódico,
- 3 partes de un condensado 3:2:1 de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehído,
- 25. 20 partes de caolín,

382704



- 22 partes de creta de Champagne;
- b) 25 partes de 2-(aliltio-tiocarbonil)-2-azabicyclo
[2.2.2]octano
5 partes de sal sódica del taururo oleilmetílico,
5. 2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-
formaldehído,
- 0,5 partes de celulosa carboximetilica,
5 partes de silicato potásico-alumínico neutro,
62 partes de caolín;
10. c) 10 partes de 6-(etoxi-tiocarbonil)-6-azabicyclo[3.2.1]
octano,
3 partes de una mezcla de sales sódicas de sulfatos
de alcoholes grasos saturados,
5 partes de un condensado de ácido naftalinsulfónico-
-formaldehído,
15. 82 partes de caolín.

La materia activa indicada se extiende sobre el co-
rrespondiente vehículo (caolín y creta) y finalmente se mez-
cla y se muele con ella. Se obtienen unos polvos de rociado
con buena humectabilidad y suspensibilidad. De tales polvos
de rociado pueden obtenerse por dilución con agua suspensio-
nes de cualquier concentración deseada de materia activa.
Tales suspensiones se emplean para la lucha contra cozañas
y malas hierbas en cultivos de arroz secos.

25. Patatas

Para la preparación de una pasta al 45% se utilizan



382704

las siguientes materias:

- 45 partes de 6-(2'-cloraliltio-tiocarbonil)-6-azabici-
clo/3.2.17octano,
- 5 partes de silicato sódico-alumínico,
- 5. 14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de
óxido etilénico,
- 1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de
óxido etilénico,
- 2 partes de aceite de husos,
- 10. 10 partes de polietilenglicol,
- 23 partes de agua.

La materia activa se mezcla y se muele intimamente con las materias aditivas en dispositivos adecuados para ello.

- Se obtiene una pasta de la que por dilución con agua pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración deseada. Las suspensiones se adaptan para la lucha contra cizañas y malas hierbas en cultivos de arroz, de algodón, etc.

Concentrados de emulsión

- 20. Para la preparación de un concentrado de emulsión al 10% se mezclan entre sí
 - 10 partes de 6-(etiltio-carbonil)-6-azabici-
clo/3.2.17 octano,
 - 15 partes de éter oleilpoliglicólico con 8 moles de
- 25. óxido etilénico,

= 30 =

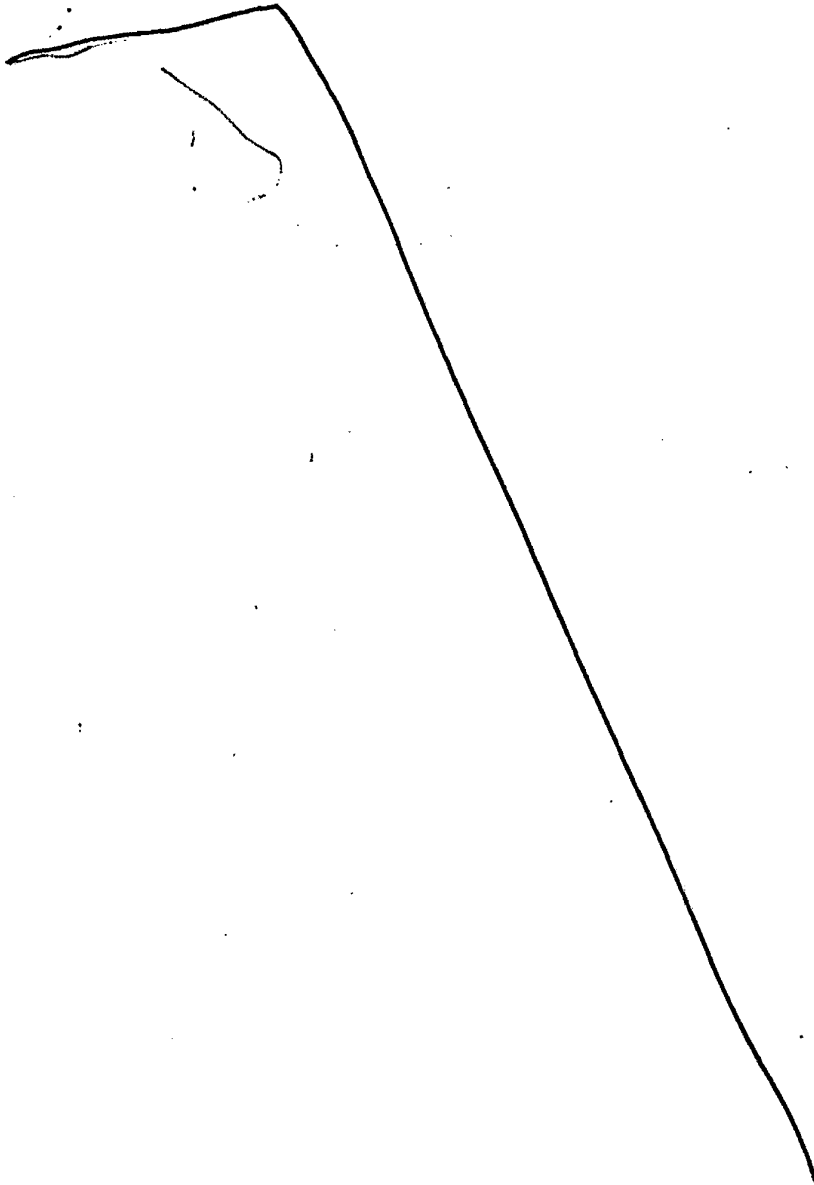
382704



75 partes de isoforona.

Este concentrado puede diluirse con agua formando emulsiones de concentraciones adecuadas. Estas emulsiones se adaptan para la lucha contra cizañas en cultivos de

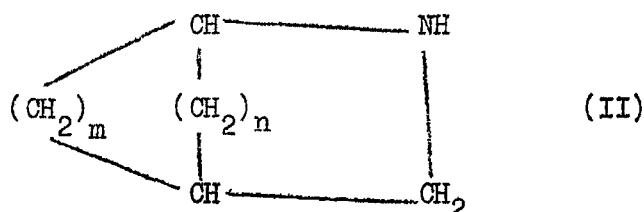
5. cereales, arroz y algodón.



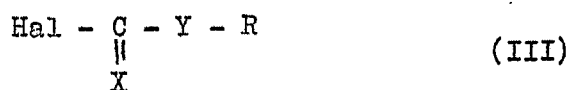
382704



caracterizado porque un azabicciclooctano de la fórmula II:



5. como tal o en forma de una de sus sales de adición con ácidos, se hace reaccionar en presencia de una base inorgánica u orgánica, o con un haluro de ácido tiocarbónico de la fórmula III:



10.

en la que

Hal significa cloro o bromo y

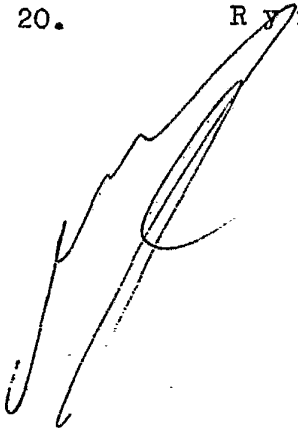
X e Y tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

15. o con los componentes de formación de uno de tales haluros, a saber con fosgeno o tiofosgeno y la sal de metal alcalino de un alcohol o mercaptano de la fórmula IV:



en donde

20. R y n, en las fórmulas II a IV, tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I.



382704



2. Procedimiento para la preparación de azabi-
ciclooctanos substituidos.

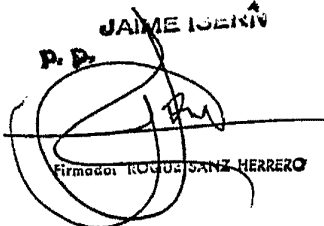
Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de hojas foliadas y
escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 13 de Agosto de 1970

p.a.

JAIMESERIN

P. P.

Firmado: ROQUE SANZ HERRERO

