

Case E 5a-3117



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>A01</u>
SUBCLASE <u>n</u>

382780

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

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos azabiccicloalcanos substituidos, al procedimiento para su preparaci3n, adem3s a los agentes herbicidas, que contienen, en calidad de materia activa tales azabiccicloalcanos substituidos y al procedimiento para combatir malas hierbas gramineas y de hoja ancha bajo utilizaci3n de las nuevas materias activas o de los agentes que las contienen.

Se han descrito por las patentes estadounidenses n3meros 3.344.134 y 3.198.786, azabicciclononanos o bien tiocarbonatos polimetileniminicos herbicidas; sin embargo

**POOR
QUALITY**

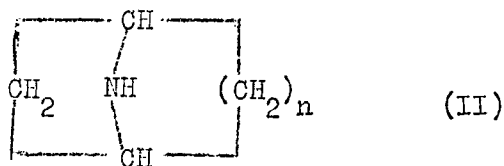


382780

En la fórmula I son de comprender bajo radicales alquílicos inferiores R, radicales rectilíneos o ramificados con 1 a 6, de preferencia 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario, terciobutilo, etc. Los radicales alquílicos inferiores halogenados son aquellos que están substituidos una o varias veces mediante fluor, cloro, bromo o yodo. Como radicales alquénílicos inferiores R pueden entrar en consideración radicales, como el radical alílico o metalílico, un radical propenílico o butenílico. Como radicales alquénílicos inferiores halogenados pueden entrar en consideración radicales substituidos una o varias veces mediante fluor, cloro, bromo o yodo.

Los nuevos azabicycloalcanos substituidos de la fórmula I se preparan según la invención al hacer reaccionar en presencia de una base inorgánica u orgánica, un azabicycloalcano de la fórmula II:

20.

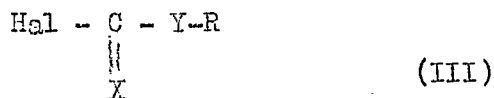


como tal o en forma de una de sus sales de adición con ácidos, o con un haluro de ácido tiocarbónico de la fórmula III:

25.



382780



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



10. En las fórmulas II a IV, R, n, Y y X tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I, Hal significa en la fórmula III cloro o bromo. En la reacción de un azabicycloalcano de la fórmula II con fosgeno o tiofosgeno puede hacerse reaccionar el compuesto halogenocarbonílico obtenido como producto intermedio directamente sin purificación
15. con una sal alcalina de un alcohol o mercaptano de la fórmula IV.

20. Para la preparación de azabicycloalcanos sustituidos de la fórmula I, en la que X significa oxígeno o azufre e Y significa azufre, es ventajosa la variante de procedimiento siguiente: un azabicycloalcano 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 C X S, en donde X
25. significa oxígeno o azufre, y con un compuesto de la fórmula V:



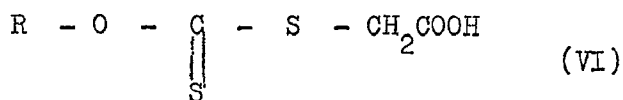
382780



en la que

Hal significa cloro, bromo o yodo.

5. Para la preparación según la invención de azabicycloalcanos substituidos de la fórmula I, en la que X significa azufre e Y significa oxígeno, es ventajosa la reacción de un azabicycloalcano de la fórmula II, con un éster de ácido xantogenoacético de la fórmula VI:
- 10.



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

- Para las reacciones según el presente invento se utiliza azabicycloalcanos de la fórmula II o en forma de las bases libres o en forma de sus sales de adición de ácido, para lo cual son apropiadas principalmente los hidroháluros, como clorhidratos, bromhidratos y yodhidratos, los sulfatos y los bisulfatos, los fosfatos y los bifosfatos, los carbonatos y los bicarbonatos. Los compuestos de la fórmula II son conocidos y se obtienen según procedimientos conocidos mediante
- 20.
- 25.



382780

.....
reducción de Wolff-Kishner a partir de los compuestos 3-oxo
correspondientes.
.....

- Para la reacción según la presente invención...
pueden entrar en consideración en calidad de bases inorgó-
5. nicas, los hidróxidos y los carbonatos de metales alcalino-
terreos y alcalinos, en especial hidróxido sódico, hidróxido
potásico, carbonato sódico y carbonato potásico, además los
hidróxidos y los carbonatos de litio, bario, estroncio, mag-
nesio, así como los compuestos de amonio cuaternarios, que
10. reaccionan como bases en presencia de agua, por ejemplo
hidróxido tetrametilamónico, etc, y en calidad de bases
orgánicas, las aminas terciarias, como trialquilaminas, pi-
ridina y las bases de piridina; asimismo puede utilizarse
los azabiccicloalcanos de la fórmula I en exceso para captar
15. el hidrógeno que se libera en las reacciones.

- Es aconsejable realizar las reacciones según la
invención en disolventes o diluentes inertes frente a los
componentes reaccionales. Para ello entran en consideración:
los hidrocarburos y los hidrocarburos halogenados alifáticos
20. y aromáticos, como pentano, hexano, benceno, tolueno, xilenos,
cloruro metilénico, cloroformo, tetracloruro de carbono; los
éteres y los compuestos etéreos, como éter dialquílico, te-
trahidrofurano; los alcoholes, como etanol; las amidas N,N-
dialquiladas y el agua, así como las mezclas de tales disol-
25. ventos con agua, y sistemas de dos fases en agua y disolven-



382780

tes no miscibles con agua y solo limitadamente miscibles.

Los nuevos azabicicloalcanos substituidos de la fórmula I poseen propiedades herbicidas características y asimismo son apropiados para combatir en plantaciones de cultivo diferentes malas hierbas gramíneas y de hoja ancha.

- Con las materias activas de la fórmula I se combaten o exterminan con buen éxito en el desarrollo malas hierbas de uno o varios años dificilmente combatibles y de raíces profundas. La aplicación de las nuevas materias activas puede efectuarse con efecto igualmente bueno antes del brote (preemergencia) y después del brote (postemergencia). Así pueden utilizarse para destruir o impedir el desarrollo de cizañas de campo de labor, como por ejemplo mijo (*Panicum* sp.) mostaza (*Sinapis* sp.), quenopodios (Chenopodiaceae), cola de zorra (*Alopecurus* sp.) y otros tipos de alopecuros, por ejemplo *Anaranthus* sp., gramíneas, por ejemplo *Lolium* sp., compositifloras, por ejemplo *Taraxacum* sp., del tipo de la manzanilla (*Matricaria* sp.), sin que se dañen las plantas útiles, como cereales, maíz, algodón, remolacha azucarera, soja. Además estas materias activas abarcan en cultivos de arroz cizañas dificilmente combatibles: por ejemplo en cultivos de arroz en el agua, *Echinochloa* sp., *Panicum* sp., Cyperaceen, *Paspalum* sp., etc.; en cultivos de arroz secos, asimismo *Echinochloa* sp., *Digitaria* sp., *Brachiaria* sp., *Sida* sp. Cyperaceen, Acan-



382780

- thosperum sp., etc. Ya que las materias activas no son tóxicas para los animales de sangre caliente, peces y animales para la nutrición de peces en las concentraciones de aplicación usuales, las plantas mueren paulatinamente y por ello no se perjudica el equilibrio de oxígeno y el equilibrio biológico, y son muy apropiados para la utilización en cultivos de arroz en agua. Además, las materias activas poseen un amplio espectro de acción frente a cizañas acuáticas de diferentes tipos, por ejemplo plantas que emergen, plantas acuáticas con o sin hojas palmípedas, plantas sumergidas, algas, etc.

- El amplio espectro de acción de los nuevos azabicycloalcanos substituidos de la fórmula I permite utilizarlos para combatir en forma significativa malas hierbas y cizañas en los cultivos de arroz abarcando tierras improductivas, como acequias, lechos de canales, diques, etc. Estas materias activas se utilizan para destruir no solo las malas hierbas citadas que existen en los cultivos de arroz, sino también otras malas hierbas gramíneas y de hoja ancha. Las materias activas pueden utilizarse en la preelaboración de los lechos de arroz y tras el brote de las plantas asimismo para destruir un estadio de malas hierbas ya brotado. En las dosis de aplicación usuales y mediante la aplicación de los nuevos azabicycloalcanos substituidos, no experimenta ningún daño el arroz no solo cultivado en agua, sino también



382780

- en cultivos secos, y en dosis de aplicación elevadas daños ampliamente reversibles. Las dosis de aplicación son diferentes y dependen del momento de aplicación, se encuentran entre 0,5 y 6, de preferencia 4 kg de materia activa por hectárea, en la aplicación antes del brote de las plantas. La dosis de aplicación de 10-30 kilogramos de materia activa por hectárea se utiliza para una destrucción total de la existencia completa de malas hierbas, por ejemplo en las tierras de cultivo cercanas a tierras de barbecho, y para determinar la acción herbicida general. La rotación de cultivos significativa para el cultivo del arroz puede efectuarse al utilizar las nuevas materias activas sin perjuicio.
- 5.
- 10.

- Además, tales 2-azabicycloalcanos substituidos pueden utilizarse como reguladores de crecimiento, por ejemplo para el deshojado, el retraso de la florescencia, etc.; algunos actúan estimulando sobre los órganos de acumulación vegetativa de tipos diferentes de plantas, en muchos casos disminuyen simultáneamente el crecimiento longitudinal.
- 15.

- Para la preparación de agentes herbicidas se mezcla las materias activas con vehículos y/o agentes de distribución apropiados. Para la ampliación del espectro de acción puede mezclarse a estos agentes todavía otros herbicidas, por ejemplo de la serie de las triazinas, como halógeno-diamino-s-triazinas, alcoxi- y alquiltio-diamino-s-triazinas, triazoles, diazinas, como uracilos,
- 20.
- 25.



382780

ácidos carboxílicos y ácidos halogenocarboxílicos alifáticos, ácidos benzoicos halogenados y ácidos fenilacéticos, ácidos ariloxialcancarboxílicos, hidrazidas, amidas, nitrilos, ésteres de tales ácidos carboxílicos, ésteres de ácido carbónico y de ácido tiocarbónico, ureas, etc.

Los ejemplos siguientes aclaran la preparación de los nuevos azabicycloalcanos de la fórmula I. Mientras no se indique lo contrario, las temperaturas se indican en grados Celsius.

10. EJEMPLO 1

Se disuelve 120 gramos de clorhidrato de 8-azabicyclo [3.2.1]octano en 200 cc de agua y 100 cc de etanol y se adiciona una solución de 65 gramos de hidróxido sódico en 150 cc de agua. La mezcla se enfría a 0-5° y se adiciona a gotas lentamente a esta temperatura 62 gramos de sulfuro de carbono. Tras finalizar la adición se agita la mezcla durante 1 hora a 5-10° y luego se trata en forma de gotas a igual temperatura con 63 gramos de cloruro alílico. Después de 10 horas de agitación a temperatura ambiente, el aceite formado se fija en cloruro metilénico. El cloruro metilénico se destila en vacío. El aceite parduzco que permanece se purifica mediante destilación al vacío (punto de ebullición: 106-110°/0,005) y cristaliza. Se obtiene 145 gramos de 8-(aliltio-tiocarbonil)-8-azabicyclo[3.2.1]octano con punto de fusión 48-49°.



382780

EJEMPLO 2

Una solución de 30 gramos de hidróxido sódico en 300 cc de agua se trata con una solución de 45 gramos de clorhidrato de 9-azabicyclo[3.3.1]nonano en 200 cc de agua y se

5. recubre con 500 cc de éter de petróleo. Bajo fuerte agitación y refrigeración a 0-5° se adiciona a gotas a la mezcla 42 gramos de éster etílico del ácido clorotiofórmico. Tras finalizar la adición a gotas se agita todavía durante 1 hora a temperatura ambiente y las fases se separan. La fase de agua se

10. trae con éter de petróleo, los extractos de éter de petróleo se lavan con ácido clorhídrico diluido y a continuación con agua. Tras secado y evaporado del disolvente se obtiene un aceite amarillento; que se destila en vacío. El 9-(etil-tio-carbonil)-9-azabicyclo [3.3.1]nonano tiene el punto de ebu-

15. llición de 102-104° a 0,2 Torr.

EJEMPLO 3

Una solución de 41 gramos de clorhidrato de 9-azabicyclo[3.3.1]nonano en 200 cc de agua y 100 cc de etanol se trata con una solución acuosa de 45 gramos de ácido etileno-

20. xantogenoacético y una solución acuosa de 20 gramos de hidróxido sódico y se agita durante 48 horas a temperatura ambiente. El alcohol se destila en vacío y el residuo se fija en cloruro metilénico. La solución de cloruro metilénico se lava con ácido clorhídrico diluido y a continuación con agua

25. y luego se seca. Tras eliminar el disolvente se obtiene 35



382780

gramos de un aceite parduzco, que cristaliza tras la destilación. El 9-(etoxi-tiocarbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano tiene el punto de fusión: 38-43°.

EJEMPLO 4

5. En una solución de 11,8 gramos de clorhidrato de 8-azabicyclo[3.2.1]octano y 6,4 gramos de hidróxido sódico en 200 cc de agua se introduce en el curso de aproximadamente 2 horas y a una temperatura de 0-5°, 6 gramos de oxisulfuro de carbono. A continuación se agita todavía durante 1 hora
10. a 5-10° y la solución clara se trata con 7,6 gramos de cloruro alílico. Después de 15 horas a temperatura ambiente se extrae el aceite amarillento con éter dietílico. La solución etérea se lava hasta neutralidad, se seca y el éter se evapora en vacío. El aceite verdoso se destila al alto vacío. Se
15. obtiene 12 gramos de 8-(aliltio-carbonil)-8-azabicyclo[3.2.1]octano de punto de ebullición 90-94°/0,01 Torr.

Análogamente a los ejemplos precedentes se preparan todavía las materias activas siguientes de la fórmula I:



382780

Número	Compuesto	Datos físicos
	5-9-(metiltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de fusión 109-110°
5.	6-9-(etiltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de fusión 76-77°
	7-9-(n-propiltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de fusión 55-59°
	8-9-(isopropiltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de fusión 57-58°
10.	9-9-(n-butiltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	$n_D^{20} = 1,5828$
	10-9-(aliltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de fusión 43-45°
	11-9-(metaliltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de ebullición 132°/0,01 Torr
15.	12-9-(2'-cloroaliltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de fusión 98-99°
	13-9-(cis-3'-cloroaliltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de ebullición 120°/0,001 Torr
20.	14-9-(metiltio-carbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de fusión 58-59°
	15-9-(isopropiltio-carbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de ebullición 85-87°/0,07 Torr
	16-9-(n-propiltio-carbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de ebullición 88-90°/0,01 Torr
25.	17-9-(butiltio secundario-carbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano	Punto de ebullición 124-127°/1,0 Torr



382780

Número	Compuesto	Datos físicos
18	9-(aliltio-carbonil)-9-azabicyclo [3.3.1]nonano	$n_D^{20} = 1,5471$
5. 19	9-(metoxi-tiocarbonil)-9-azabicyclo [3.3.1]nonano	Punto de fusión 62 - 63°
20	9-(isopropoxi-tiocarbonil)-9-azabi- ciclo[3.3.1]nonano	Punto de fusión 48 - 49°
21	8-(metiltio-tiocarbonil)-8-azabici- clo[3.2.1]octano	Punto de fusión 104 - 107°
10. 22	8-(etiltio-tiocarbonil)-8-azabici- clo[3.2.1]octano	Punto de fusión 54 - 56°
23	8-(trans-2'-buteniltio-tiocarbonil)- 8-azabicyclo[3.2.1]octano	$n_D^{22} = 1,6085$
24	8-(2'-cloroaliltio-tiocarbonil)-8- azabicyclo[3.2.1]octano	Punto de fusión 64 - 66°
15. 25	8-(etiltio-carbonil)-8-azabicyclo [3.2.1]octano	$n_D^{20} = 1,5339$
26	8-(propiltio-carbonil)-8-azabici- clo[3.2.1]octano	Punto de ebulli- ción 69-71°/0,2 Torr
27	8-(n-butiltio-carbonil)-8-azabici- clo[3.2.1]octano	$n_D^{20} = 1,5240$
20. 28	8-(tercibutiltio-carbonil)-8-aza- bicyclo[3.2.1]octano	Punto de ebulli- ción 88-90°/0,05 Torr
29	8-(2'-cloroaliltio-carbonil)-8-aza- bicyclo[3.2.1]octano	Punto de ebulli- ción 110-120°/0,01 Torr
25. 30	8-(3'-cloropropiltio-carbonil)-8- azabicyclo[3.2.1]octano	
31	9-(3'-cloropropiltio-carbonil)-9- azabicyclo[3.3.1]nonano.	

382780



La acción herbicida de los nuevos compuestos se aclara mediante los ensayos siguientes.

I. Ensayo antes del brote

La materia activa se elabora como concentrado de polvo al 10% en una concentración de 30 kilogramos de substancia activa por hectárea de tierra. La tierra así preparada previamente se dispone en sementeras, en donde se siembran las siguientes plantas de ensayo:

Mijo (*Setaria italica*), mostaza (*Sinapis alba*),
10. avena (avena sativa), vallico (*Lolium perenne*) y arveja (*Vicia sativa*).

Las cubetas se mantuvieron luego en el invernadero a 20-24°C y 70% de humedad relativa del aire bajo luz diurna.

15. La determinación del ensayo se efectuó después de 20 días y la valoración según el índice 9º.

9 = plantas sin dañar = controles

1 = Plantas destruidas

8-2 = Etapas intermedias de destrucción.



382780

TABLA I

	Subs- tan- cia	Mijo	Mostaza	Avena	Vallico	Arveja
	1	-	1	1	1	2
	2	1	2	1	1	2
5.	3	4	3	4	3	4
	5	-	5	2	2	4
	6	2	4	2	2	3
	7	2	7	2	3	8
	10	1	2	2	1	2
10.	11	-	1	2	1	2
	14	1	3	2	2	2
	17	2	3	2	2	7
	18	2	3	2	2	2
	19	4	2	4	3	2
15.	21	2	4	2	2	2
	22	1	3	1	1	3
	23	2	4	4	1	6
	24	3	2	4	1	2
	25	1	3	1	1	1
20.	26	1	2	1	1	2
	27	2	3	2	1	3
	28	2	3	1	2	7
	29	2	3	2	1	3

382780



El concentrado de polvo al 10% tiene la composición siguiente: 10 partes de materia activa, 0,6 partes de dibutil-naftalinsulfonato sódico, 1 parte de condensado de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehído

5. (3:2:1), 10 partes de silicato de sodio y aluminio y 78,4 partes de caolín.

II. Ensayo selectivo antes del brote con plantas de ensayo sembradas

10. Inmediatamente después de la siembra de las plantas de ensayo en cubetas de simiente se aplica sobre la superficie de la tierra la materia activa como suspensión acuosa, obtenida a partir de un polvo de rociado al 25%. Luego se mantienen las cubetas de simiente a 22-25° y 50-70% de humedad relativa del aire bajo luz diurna:

15. La determinación se efectúa después de 28 días según el índice 9°: Como plantas de ensayo se siembran:

	Arroz seco	(Oryza oryzoides)
	Arroz en agua	
	Trigo	(tritium vulgare)
20.	Soja	(Glicine hyspida)
	Algodón	(Gossypium herbaccara)
	Vallico de Italia	(Lolium multiflorum)
	Mijo	(Setaria italica)
	Equinocloa en arroz seco	(Echinochloa crus galli)
25.	En Agua	
	Mijo italiano	(Panicum italium)

382780



TABLA II

Ensayo selectivo, desarrollo de las plantas sembradas después de 4 semanas

Substancia ac-tiva Ejemplo Nº	Concen-tración kilo-gra-mos/ hectá-reas	Planta de cultivo				Cizañas				
		Arroz seco	Arroz en agua	Soja	Trigo	Al-go-dón	Lolium Mbl-tifl.	Seta-ria ital.	echinochloa crus galli seco en agua	panicum ital.
1	4	-	2	7	7	-	1	1	-	-
	2	-	8	8	9	-	2	2	-	-
	1	-	8	9	9	-	3	4	-	-
2	4	-	8	7	6	9	2	2	1	-
	2	-	8	8	9	9	3	3	2	-
	1	-	9	8	9	9	7	7	7	-
5	4	-	9	9	9	7	-	2	-	-
	2	-	9	9	9	7	-	3	-	-
	1	-	9	9	9	8	-	4	-	-
10	4	4	-	9	7	9	3	-	1	3
	2	7	-	9	8	9	3	-	2	3
	1	9	-	9	9	9	3	-	2	3
14	4	8	9	9	-	9	-	-	2	1
	2	8	9	9	-	9	-	-	4	2
	1	8	9	9	-	9	-	-	6	3



382780

TABLA II (continuación)

Substancia activa Ejemplo No.	Concentración kilo-gramos/hectárea	Planta de cultivo				Cizañas				
		Arroz seco	Arroz en agua	Soja	Trigo	Algodón	Lolium multifl.	Setaria ital.	echinochloa crus galli seco en agua	panicum ital.
17	4	7	9	9	-	-	-	3	3	-
	2	9	9	9	-	-	-	3	3	-
	1	9	9	9	-	-	-	3	4	-
A	4	6	7	-	-	-	-	-	2	-
	2	6	8	-	-	-	-	-	4	-
	1	9	9	-	-	-	-	-	9	-
B	4	9	9	4	9	8	9	3	1	-
	2	9	9	9	9	9	9	8	2	-
	1	9	9	9	9	9	9	9	4	-
C	4	9	9	9	9	9	9	3	3	-
	2	9	9	9	9	9	9	4	6	-
	1	9	9	9	9	9	9	9	7	-

- A) 1-(etiltio-carbonil)-hexanmetilenimina (conocida por la patente estadounidense 3.198.786)
- B) 1-(isopropiltio-carbonil)-hexanometilenimina (conocida por la patente estadounidense 3.198.786)
- C) 3-(etiltio-carbonil)-3-azabicyclo[3.2.2]nonano (conocido por la patente estadounidense 3.344.134)

382780



- La preparación de los agentes herbicidas según la invención se efectúa en forma de por sí conocida mediante mezcla y molienda íntimas de las materias activas de la fórmula general I con vehículos apropiados, eventualmente bajo
5. adición de agentes de dispersión o disolventes inertes frente a las materias activas. Las materias activas pueden utilizarse como agentes de espolvoreo, agentes de esparcido, granulados, granulados de recubrimiento, granulados de impregnación, granulados homogéneos, polvos de rociado (wetable powder),
 10. pastas, emulsiones o soluciones.

- Para la preparación de formas de elaboración sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de dispersión, granulados) se mezcla las materias activas con vehículos sólidos. Como vehículos sólidos pueden entrar en consideración por ejemplo
15. caolín, talco, bolus, arcilla, creta, calcita, calgrita, ataclay, dolomita, tierra de diatomeas, ácido silícico precipitado, silicatos alcalinotérreos, silicatos de sodio y aluminio y de potasio y aluminio (feldespatos y mica), sulfato cálcico y magnésico, óxido de magnesio, materias sintéticas
 20. molidas, abonos, como sulfato amónico, fosfatos amónicos, nitratos amónico, ureas, productos vegetales molidos, como harina de cereales, harina de cortezas de árbol, harina de madera, harina de cáscaras de nuez, polvo de celulosa, residuos de extracciones vegetales, carbón activo, etc., cada
 25. uno de por sí o como mezclas entre sí. La granulometría



382780

de los vehículos asciende para agentes en polvo convenientemente hasta aproximadamente 0,1 milímetro, para los agentes de dispersión desde aproximadamente 0,075 a 0,2 milímetros y para los granulados a 0,2 milímetros o más.

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

- A estas mezclas se puede adicionar además de las materias activas, aditivos de estabilización y/o materias no ionógenas, anionactivas, o cationactivas, que mejoran por ejemplo la adherabilidad de las materias activas sobre las plantas y partes de plantas (agentes de adherencia y aglutinantes) y/o garantizan una mejor humectabilidad (humectantes) así como dispersabilidad (dispersantes). Como aglutinantes pueden entrar en consideración por ejemplo los siguientes:
10. ejemplo la adherabilidad de las materias activas sobre las plantas y partes de plantas (agentes de adherencia y aglutinantes) y/o garantizan una mejor humectabilidad (humectantes) así como dispersabilidad (dispersantes). Como aglutinantes pueden entrar en consideración por ejemplo los siguientes:
15. mezcla de oleina-cal, derivados de celulosa (celulosa metilica carboximetilcelulosa), éter hidroxietilglicólico de mono y dialquilfenoles con 5-15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8-9 átomos de carbono en el radical alquílico, ácidos ligninsulfónicos, sus sales alcalinas y alcalinoterreas,
20. éteres polietilenglicolicos (Carbowaxes), éteres polietilenglicólicos de alcohol graso con 5-20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8-18 átomos de carbono en la parte de alcohol graso, productos de condensación de óxido de etileno, óxido de propileno, polivinilpirrolidonas, alcoholes
25. polivinílicos, productos de condensación de urea-formaldehido



382780

así como productos de Latex.

En los concentrados de materia activa dispersables en agua, es decir en polvos de rociado (wetable powder) pastas y concentrados de emulsión, los agentes muestran que pueden diluirse con agua en cualquier concentración deseada. Constan de materia activa, vehículos, eventualmente aditivos estabilizantes para la materia activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes asciende de 5

5. 10. 80%.

Los polvos de rociado (wetable powder) y las pastas se obtienen al mezclar y moler en dispositivos apropiados hasta la homogeneidad, las materias activas con dispersantes y vehículos en forma de polvo. En calidad de vehículos pueden entrar en consideración por ejemplo los citados precedentemente para las formas de elaboración sólida. En muchos casos es ventajoso utilizar mezclas de vehículos diferentes. Como dispersantes pueden utilizarse por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído, productos de condensación de naftalina o bien de ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, así como sales alcalinas, de amonio y alcalinotérricas de ácido ligninsulfónico, además sulfonatos alquilarílicos, sales de metales alcalinos y alcalinotérricos del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcohol graso, como sa-

15. 20. 25.



382780

les de hexadecanoles, heptadecanoles, octadecanoles sulfatados y sales de éteres glicólicos de alcohol graso sulfatados, la sal sódica de etionato oleílico, la sal sódica de taururo oleilmetílico, etilenglicoles diterciarios, cloruro dialquil-
5. dilaurílico de amonio y sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos.

Como antiespumantes pueden entrar en consideración por ejemplo las siliconas.

Las materias activas se mezclan, muelen, tamizan
10. y pasan con los aditivos arriba relacionados, de forma que en los polvos de rociado las partículas sólidas no rebasen un grosor de grano de 0,02-0,04 mm y en las pastas de 0,03 mm. Para la preparación de concentrados de emulsión y pastas se utilizan dispersantes, como se relacionaron en los párrafos
15. precedentes, disolventes orgánicos y agua. Como disolventes pueden entrar en consideración por ejemplo los siguientes: alcoholes, benceno, xileno, tolueno, sulfóxido dimetílico y en la zona de 120-350° fracciones de aceite mineral hirvientes. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fito-
20. tóxicos inertes frente a las materias activas y no deben ser fácilmente inflamables.

Además, pueden utilizarse los agentes según la invención en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa o bien se disuelven varias materias activas
25. de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados,



382780

mezclas de disolventes o agua. En calidad de disolventes orgánicos pueden entrar en consideración los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnftalinas, aceites minerales solos o como mezclas entre sí.

5. Las soluciones deben contener las materias activas en una zona de concentración de 1 a 20%.

A los agentes descritos, según la invención se les puede mezclar otras materias activas o agentes biocidas. Así, los nuevos agentes pueden contener además de los compuestos citados de la fórmula general I, por ejemplo insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungiestáticos, bacterioestáticos o nematocidas para ampliar el espectro de acción. Los agentes según la invención pueden además contener todavía abonos, microelementos, etc.

10.

15.

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

Granulado

Para la preparación de un granulado al 5% se utiliza

20. Las materias siguientes:

5	partes de 9-(metiltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo[3.3.1]nonano
0,25	partes de epiclorhidrina,
0,25	partes de éter cetilpoliglicólico
25.	3,50 partes de polietilenglicol (Carbowax),
	91 partes de caolín (granulación 0,3 - 0,8 mm).

382780



La sustancia activa se mezcla con epíclorhidrina y se disuelve en 6 partes de acetona, luego se adiciona polietilenglicol y éter octilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre caolín y a continuación se evapora en vacío.

5. Tales granulados pueden utilizarse para combatir malas hierbas en cultivos de arroz en agua.

Polvo de rociado

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

- | | | | |
|-----|----|-----|--|
| 10. | a) | 50 | partes de 9-(metiltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo [3.3.1]nonano, |
| | | 5 | partes de sulfonato dibutilnaftílico de sodio, |
| | | 3 | partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehído 3:2:1, |
| 15. | | 20 | partes de caolín, |
| | | 22 | partes de creta de champaña, |
| | b) | 25 | partes de 9-(aliltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo [3.3.1]nonano |
| | | 5 | partes de sal sódica de taururo oleilmetílico, |
| 20. | | 2,5 | partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, |
| | | 0,5 | partes de celulosa carboximetilica, |
| | | 5 | partes de silicato de potasio y aluminio neutro, |
| | | 62 | partes de caolín; |



382780

- c) 10 partes de 9-(metililtio-tiocarbonil)-9-azabicyclo
[3.3.1]nonano,
3 partes de una mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
5. 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído,
82 partes de caolín.

La materia activa indicada se dispone sobre las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele con éstas. Se obtiene polvo de rociado de humectabilidad y suspendibilidad sobresalientes. De tales polvos de rociado se puede obtener mediante dilución con agua, suspensiones de cualquier concentración de materia activa descada. Tales suspensiones se utilizan para combatir malas hierbas y cizañas antes y después del brote de las plantas de cultivo, por ejemplo arroz.

Pasta

Para la preparación de una pasta al 45% se utiliza las materias siguientes:

20. 45 partes de 9-(metiltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo
[3.3.1]nonano,
5 partes de silicato de sodio y aluminio,
14 partes de éter cetilpoliglicólico,
1 parte de éter oleolpoliglicólico,
25. 2 partes de aceite de husos,

382780



- 10 partes de polietilenglicol,
- 23 partes de agua.

La materia activa se mezcla y muele íntimamente en dispositivos apropiados para ello con los aditivos. Se obtiene una pasta, de la cual puede prepararse mediante dilución con agua, suspensiones de cualquier concentración deseada. Las suspensiones son apropiadas por ejemplo para tratar cultivos de cereales y maíz antes y después del brote de las plantas de cultivo.

10. Concentrado de emulsión

Para la preparación de un concentrado de emulsión al 10% se mezclan entre sí:

- 10 partes de 9-(metiltio-tiocarbonil)-9-azabicyclo [3.3.1]nonano,
- 15 partes de éter oleoilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
- 75 partes de isoforona.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentraciones apropiadas. Tales emulsiones se utilizan para combatir malas hierbas en plantaciones de cultivo como algodón, etc.

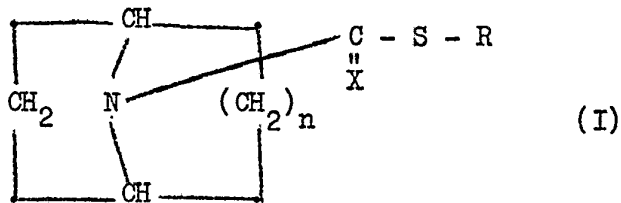
382780



Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 11725/69 del 1.8.69.

5. 1. Procedimiento para la preparación de azabicycloalcanos sustituidos de la fórmula I

10.



en la que

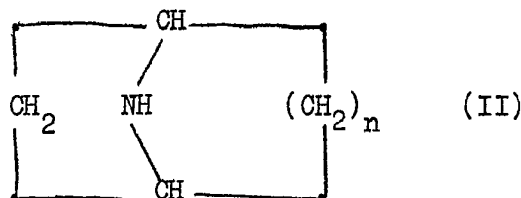
15. R significa un radical alquílico inferior,
un radical alquílico inferior halogenado,
un radical alquénílico inferior o un radical alquénílico inferior halogenado,
n significa el número 0 ó 1 y

382780

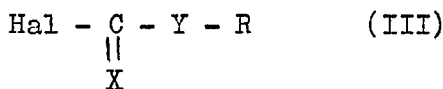


de los símbolos X e Y, uno significa azufre y el otro significa oxígeno o azufre,
 caracterizado porque un azabiccicloalcano de la fórmula
 II:

5.



10. 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:



15.

en la que

Hal significa cloro o bromo y

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

o con los componentes de formación de uno de tales haluros, a saber con fosgeno o tiofosgeno y la sal de metal alcalino

20.

de un alcohol o mercaptano de la fórmula IV:



R - Y - H

(IV)

en la que

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

5. 2. Procedimiento para la preparación de azabicycloalcanos sustituidos.

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

Barcelona, para Madrid, a 31 de Julio 1970

p.a.

JAIME ISERN

E. E.