

PATENTE DE INTRODUCCION
=====

I.C.I. Case PP.13.171

266 016



24 M

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de derivados de s-triazina

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
entidad inglesa, domiciliada en:
Imperial Chemical House, Maillbank, LONDRES, Inglaterra

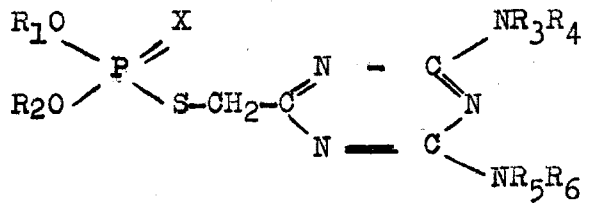
Este invento se refiere a nuevos compuestos orgánicos y, más especialmente, se relaciona con derivados de triazina, que poseen valiosas propiedades aficidas.

5.

De acuerdo con este invento, por tanto,

24 M 

se proporcionan derivados de s-triazina de la formula



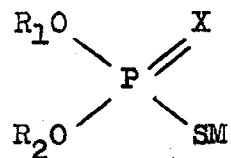
5. -en la que R_1 y R_2 representan radicales metilo o etilo; R_3 , R_4 , R_5 y R_6 , que pueden ser iguales o distintos, representan hidrógeno o radicales alquílicos inferiores o, R_3 y R_4 , o R_5 y R_6 , pueden unirse juntas con los átomos de nitrógeno adyacente, para formar un anillo piperidínico, y X representa un átomo de oxígeno o de azufre- y las sales de los mismos.
10. Como sales adecuadas de los mencionados derivados de s-triazina, pueden citarse las sales derivadas de ácidos inorgánicos, por ejemplo los cloruros, y sales derivadas de ácidos orgánicos, por ejemplo oxalatos, p-tolueno-sulfonatos, metano-sulfonatos e isotiocianatos.
15. Como ejemplos apropiados de radicales alquílicos inferiores (R_3 a R_6) pueden citarse los radicales metilo, etilo, propilo y butilo.
20. Constituyen compuestos preferidos de este invento: 2-dietoxifosfinotioiltiometil-4:6-diamino-s-triazina, 2-dietoxifosfiniltiometil-4:6-diamino-s-triazina, 2-dimetoxifosfinotioiltiometil-4:6-diamino-s-triazina, 2-dimetoxifosfiniltiometil-4:6-diamino-s-triazina, 2-dimetoxifosfinotioiltiometil-4-amino-6-metilamino-s-triazina y 2-dimetoxifosfinotioiltiometil-4-amino-6-dimetilamino-s-triazina.
- 25.



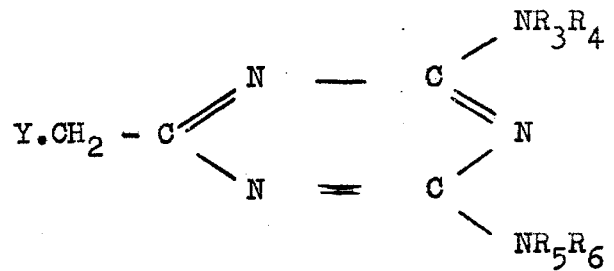
24 MAR

266016

De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para la preparación de derivados de s-triazina, que comprende la interacción de un compuesto de la fórmula



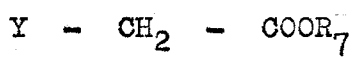
5. -en la que R_1 , R_2 y X tienen los significados antes indicados, y M representa un metal alcalino, por ejemplo sodio, o un radical amónico- y un compuesto de la fórmula



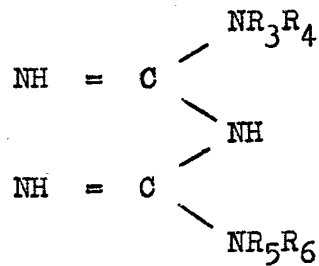
en la que R_3 , a R_6 tienen los significados anteriores, e Y representa un átomo halógeno.

10. Como átomo halógeno adecuado, puede citarse, por ejemplo, el cloro, el bromo o el iodo, La reacción puede aplicarse dentro de una gama de temperaturas de 20 á 150°C. y con preferencia calentando los reactivos en un disolvente o diluyente inerte, por ejemplo un alcohol inferior tal como metanol o etanol.
- 15.

Las halometil-s-triazinas utilizadas como materiales de partida, pueden obtenerse bien por interacción de un compuesto de la fórmula



- en la que Y tiene el significado antes indicado, y R_7 representa un radical alquílico inferior- y una biguanida correspondiente de la fórmula
- 20.

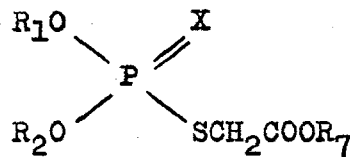


-en la que R₃ á R₆ tienen los significados antes indicados, a condición de que no todos los R₃, á R₆ representen radicales alquílicos- o por reacción del derivado correspondiente de diazometil-g-triazina, con haluro de hidrógeno gaseoso, por ejemplo cloruro de hidrógeno gaseoso.

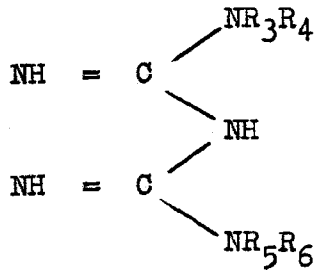
5.

De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para la preparación de algunos de los derivados de g-triazina, que comprende la interacción de un compuesto de la formula

10.



-en la que R₁, R₂, R₇ y X tienen los significados anteriores- y una biguanida de la formula



-en la que de R₃, a R₆ tienen el significado antes indicado, a condición de que el último de ellos represente hidrógeno.

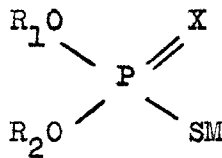
15.

24 MAR 1966
5 CENTIMOS
ESPANIA

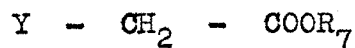
-5-

La reacción puede aplicarse en presencia de un diluyente o disolvente inerte, por ejemplo metanol.

Los O:O'-dialkil S-alkoxycarbonilmetilfosforotiolatos y tiolotionatos, empleados como materiales de partida en el procedimiento anterior, pueden obtenerse por interacción de un compuesto de la fórmula



-en la que R_1 , R_2 , X y M tienen el significado antes indicado- y un compuesto de la fórmula



en la que R_7 e Y tienen los significados antes indicados.

10.

Los derivados de s-triazina con los que se relaciona este invento, poseen una actividad aficida selectiva muy notable. Acusan propiedades muy elevadas de contacto, residuales y sistemáticas contra las especies afidas y son además de valor como preparación de las semillas contra los áfidos. Son también elevadamente tóxicos para otros insectos y ácaros perjudiciales. Poseen bajas propiedades fitotóxicas.

15.

Así, de acuerdo con una nueva característica de este invento, se proporcionan composiciones insecticidas que contienen, como mínimo, uno de los derivados de s-triazina antes descritos, mezclado con diluyentes o soportes adecuados.

20.

Como composiciones adecuadas, pueden mencionarse, por ejemplo, formulas acuosas en las que el

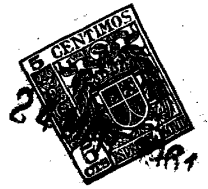
25.



- componente activo, en forma de base o de una sal de ésta, se disuelve o dispersa en medios acuosos, por ejemplo agua, que pueden contener disolventes, tal como metanol, alcohol tetrahidrofurfurílico o β -etoxietanol, y además agentes adecuados de mojadura o dispersión, u otros agentes auxiliares apropiados conocidos en la técnica como convenientes para emplearse en la preparación de dichas composiciones acuosas. Un agente de mojadura o dispersión apropiado, es el producto de condensación de óxido de etileno con un fenol alquílico, por ejemplo el producto obtenido de la condensación de octil-cresol con 7 á 8 proporciones moleculares de óxido de etileno. Las composiciones preferidas son las que contienen entre 0,0001% y 0,1% en peso de ingrediente activo.
5. 10. 15.

- Las composiciones insecticidas, pueden presentar también la forma de preparadores para semillas, en los que el ingrediente activo se mezcla con un sólido pulverulento inerte, tal como tierra de bataneros, talco, kaolín o bentonita. Estos preparadores, pueden aplicarse a las semillas por ejemplo semilla de algodón desmotada a razón de entre 1% y 8% en peso de la semilla, y las plantas jóvenes eventualmente obtenidas de las semillas preparadas, se protegen contra las invasiones de áfidos, por ejemplo contra el Aphis gossypii.
20. 25.

- Como se indicó anteriormente, los derivados de s-triazina poseen propiedades aficidas selectivas, y las composiciones insecticidas descritas anteriormente, muestran actividad contra las invasiones de áfidos tales como Macrosiphum pisi y Aphis fabae.
- 30.



-7- 266016

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes, en los que las partes son ponderales.

EJEMPLO 1 -

5. Se agita y calienta bajo reflujo, durante 6 horas, una mezcla de 42 partes de 2-clorometil-4:6-diamino-s-triazina, 57 partes de O:O'-dietil-fosforotioato de sodio y 320 partes de etanol. Luego se deja enfriar la mezcla y en reposo durante 20 horas, fil-
10. trándose a continuación. El residuo sólido así obteni-
do, se hierve con etanol y se filtra la mezcla. El filtrado se enfría, y se obtiene 2-dietoxifosfinil-tiometil-4:6-diamino-s-triazina en forma de producto cristalino, punto de fusión 169°C.
15. El cloruro se prepara disolviendo el compuesto anterior en ácido clorhídrico alcohólico y dejando que la solución repose durante unos minutos. Tiene un punto de fusión de 144 á 146°C. con descomposición, y es fácilmente soluble en agua.

20. EJEMPLO 2 -

- Se añaden 8 partes de 2-clorometil-4:6-diamino-s-triazina a una solución de 10,45 partes de O:O'-dietilfosforoditioato de sodio en 80 partes de etanol, y la mezcla se agita y calienta sometida a re-
25. flujo, durante 7 horas. La mezcla se enfría y se filtra y el residuo sólido se lava con agua. Se cristaliza en etanol y así se obtiene 2-dietoxifosfinotiooil-tiometil-4:6-diamino-s-triazina, punto de fusión 168-169°C.

- El cloruro puede prepararse haciendo pasar
30. cloruro de hidrógeno en una solución de la base en

24 MAR 1960
SECRET

-8- 266016

acetato de etilo. Tiene un punto de fusión de 174-175°C.

El oxalato ácido puede prepararse mezclando una solución de la base en etanol caliente con una cantidad equivalente de dihidrato de ácido oxálico en acetona, y eliminando los disolventes por evaporación.

5.

Tiene un punto de fusión de 120-123°C.

Cuando la 2-clorometil-4:6-diamino-s-triazina utilizada como material de partida se sustituye por una proporción equivalente de 2-clorometil-4:6-bis-(dimetilamino)-s-triazina, se obtiene también 2-dietoxifosfinotioiltiometil-4:6-bis-(dimetilamino)-s-triazina, punto de fusión 60-62°C.

10.

EJEMPLO 3 -

15.

Se agita una solución de 14 partes de O:O'-dietil-S-etoxicarbonilmetil fosforotiolotionato en 120 partes de metanol, y se añade gradualmente, durante un período de 2 horas una solución caliente de 5 partes biguanida en 300 partes de metanol. Se continúa la agitación durante otras 3 horas, y la mezcla se deja luego reposar durante otras 16 horas. La mezcla se filtra, y el residuo sólido así obtenido es la 2-dietoxifosfinotioiltiometil-4:6-diamino-s-triazina, punto de fusión 169°C. idéntica al producto del Ejemplo 2.

20.

25.

El S-etoxicarbonilmetil fosforotiolotionato de O:O'-dietilo, utilizado como material de partida, puede obtenerse como sigue:

30.

Se añaden, con refrigeración, 93 partes de ácido O:O'-dietil fosforoditioico a una solución de etóxido sódico (preparado partiendo de 11,5 partes de sodio) en 240 partes de etanol. Se añade 0,25 parte de

24 MAR 1960



-9- 266016

- ioduro sódico y luego se introducen 61,3 partes de cloroacetato de etilo en la preparación, con agitación durante 40 minutos. La mezcla se calienta sometida a reflujo durante 2 horas y luego se trata con 5 partes de agua. La mezcla se filtra y el filtrado se evapora a presión reducida para eliminar la parte mayor de etanol. El residuo se trata con agua y éter y el extracto etéreo se separa, se lava dos veces con agua y se seca sobre sulfato sódico. El éter se retira y la destilación proporciona S-etoxicarbonilmetilfosfortiolotionato, de O:O'-dietilo, punto de fusión 105-107°C/0.005 mm. n_D^{27} 1.4960.

EJEMPLO 4 -

- Se agita y calienta, sometida a reflujo durante 6 horas, una mezcla de 8 partes de 2-clorometil-4:6-bis(metilamino)-s-triazina, 7,5 partes de fosfortiolato de sodio O:O'-dietilo, 160 partes de etanol y 40 partes de benceno. La mezcla de reacción se deja enfriar y luego se filtra. El filtrado se evapora a sequedad a presión reducida, y el residuo se recoge en 67 partes de cloroformo. La mezcla se filtra y el filtrado se evapora. El sólido residual se cristaliza en acetato de etilo y así se obtiene 2-dietoxifosfinil-tiometil-4:6-bis(metilamino)-s-triazina, punto de fusión 134-136°C.

- La 2-clorometil-4:6-bis(metilamino)-s-triazina, usada como material de partida, puede prepararse como sigue: se añaden 33,1 partes de cloruro de 1:5-dimetilbiguanida, a una solución de metóxido sódico preparado partiendo de 7,6 partes de sodio y 160 partes

24 MAR



-10-

118

de metanol. La mezcla se calienta bajo reflujo durante 4 horas, y luego se filtra. Se añaden al filtrado 20 partes de cloroacetato de etilo a temperatura corriente, durante 30 minutos, y la solución se deja en reposo durante 16 horas. La mezcla se filtra, y el residuo se cristaliza en β -etoxietanol, para obtener 2-clorometil-4:6-bis(metilamino)-s-triazina, punto de fusión 228°C.

5.

EJEMPLO 5 -

Se trata con 5,3 partes de carbonato sódico an hidro, una solución de 15,8 partes de ácido O:O'-dimetil fosforoditioico en 125 partes de metanol. A continuación se añaden 15,9 partes de 2-clorometil-4:6-diamino-s-triazina, y la mezcla se calienta sometida a reflujo durante 7 horas. La mezcla de reacción se enfría luego y se filtra, y el residuo sólido se lava con agua y se seca. Se cristaliza en metanol acuoso o β -etoxietanol acuoso, y así se obtiene 2-dimetoxifosfinotioiltioetil-4:6-diamino-s-triazina, punto de fusión 164-166°C.

10.

15.

20.

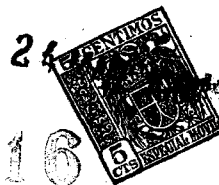
25.

Se disuelven 2,8 partes de la base anterior en una solución de una parte de ácido metanosulfónico en 10 partes de agua, por agitación a 50-60°C. La solución se enfría y se filtra, y el residuo sólido así obtenido es metanosulfonato de 2-dimetoxifosfinotioiltioetil-4:6-diamino-s-triazina punto de fusión 160-162°C.

EJEMPLO 6 -

Se calienta durante 18 horas sometida a reflujo, una mezcla de 9,2 partes de fosforotiolato de sodio O:O'-dimetilo, 8 partes de 2-clorometil-4:6-diamino-s-triazina y 65 partes de metanol, y la mezcla de reacción se enfría y filtra a continuación. El residuo sólido

30.



se libera de cloruro sódico por lavado con agua. Luego se cristaliza en agua obteniéndose así 2-dimetoxifosfiniltiometil-4:6-diamino-s-triazina, punto de fusión 198°C.

EJEMPLO 7 -

5. Se hacen reaccionar 6,9 partes de sodio con 120 partes de metanol y a continuación se añaden 19 partes de cloruro de 1-metilbiguanida. La mezcla se calienta sometida a reflujo durante 3 horas y luego se enfría, añadiendo a continuación lentamente, durante 25 minutos,
10. 24,5 partes de cloroacetato de etilo. Después de reposar durante una hora, la mezcla de reacción se filtra y el residuo sólido se cristaliza en agua. Esto proporciona 2-clorometil-4-amino-6-metilamino-s-triazina, punto de fusión 167-169°C. Una mezcla de 6,9 partes del compuesto anterior, 7,7 partes de fosforo-tiolato de sodio O:O'-dimetilo y 60 partes de etanol, se calienta durante 7 horas sometida a reflujo. La mezcla de reacción se enfría y se filtra, y el filtrado se evapora a presión reducida. El residuo se trata con agua y la mezcla se filtra. El
15. residuo sólido se cristaliza en agua y así se obtiene 2-dietoxifosfiniltiometil-4-amino-6-metilamino-s-triazina, punto de fusión 81-83°C.

EJEMPLO 8 -

25. Se neutralizan 7,9 partes de ácido O:O'-dimetil fosforoditicoico en 64 partes de metanol, a una temperatura de 20-30°C., haciendo pasar por el mismo amoníaco gaseoso y seco, con refrigeración. A continuación se añaden 8,7 partes de 2-clorometil-4-amino-6-metilamino-s-triazina, y la mezcla se calienta durante 90 minutos
30. sometida a reflujo. La mezcla de reacción se concentra

24 MAR



-12-

226016

a presión reducida y luego se filtra, y el filtrado se diluye con agua y se enfría. La mezcla acuosa se filtra y el residuo sólido se cristaliza en metanol acuoso y así se obtiene 2-dimetoxifosfinotioiltiometil-4-amino-6-metilamino-s-triazina, punto de fusión 126-127°C.

5.

Utilizando una cantidad equivalente de 2-clorometil-4-amino-6-dimetilamino-s-triazina, en lugar de la 2-clorometil-4-amino-6-metilamino-s-triazina, utilizada como material de partida, se obtiene de modo

10.

análogo un aceite que se solidifica al enfriarse. Se cristaliza en metanol acuoso y así se obtiene 2-dimeto xifosfinotioiltiometil-4-amino-6-dimetilamino-s-triazina, punto de fusión 77-79°C. La 2-clorometil-4-amino-6-dime tilamino-s-triazina usada como material de partida,

15.

puede obtenerse por el procedimiento descrito en el Ejemplo 9.

EJEMPLO 9 -

Se disuelven 23 partes de sodio en 400 partes de etanol y se añaden 55 partes de cloruro de 1:1-dime tilbiguanida. La mezcla se calienta durante 2 horas some tida a reflujo y se enfría y luego se trata durante 30 minutos con 82 partes de cloroacetato de etilo. Después de 2 horas, la mezcla de reacción se filtra y el residuo sólido se cristaliza en etanol acuoso proporcionando

20.

así 2-clorometil-4-amino-6-dimetilamino-s-triazina, pun to de fusión 181-182°C. Se calientan sometidas a reflu jo, 9,4 partes del último compuesto y 9,6 partes de O:O'- dietil fosforotiolato de sodio, en 80 partes de etanol, durante 7 horas. La mezcla de reacción se enfría y filtra,

25.

30.

y el filtrado se evapora. El residuo se trata con etanol



acuoso diluido, y la mezcla se filtra. El residuo sólido se cristaliza en una mezcla de benceno y éter de petróleo (punto de ebullición 60-80°C.) y se obtiene 2-dietoxi-fosfiniltiometil-4-amino-6-dimetilamino-s-triazina, punto de fusión 92-93°C.

5.

EJEMPLO 10 -

Se agita durante 6 horas a una temperatura de 18 á 23°C. y luego se deja reposar durante unas 18 horas, una mezcla de 2,4 partes de S-etoxicarbonilmetil-fosforotiolato de O:O'-dietilo, 1,3 partes de 1:5-dimetilbiguanida y 50 partes de piridina seca. La mezcla de reacción se filtra y el filtrado se evapora a presión reducida. El residuo se disuelve en etanol y se evapora nuevamente para completar la separación de la piridina. El residuo cristalino se recristaliza en isobutanol y así se obtiene 2-dietoxifosfiniltiometil-4:6-bis (metilamino)-s-triazina, punto de fusión 134-136°C., igual que el producto descrito en el Ejemplo 4.

10.

15.

20.

25.

30.

El S-etoxicarbonilmetil-fosforo-tiolato de O:O'-dietilo, puede prepararse por el procedimiento siguiente: se añaden 69 partes de fosfito de dietilo a 320 partes de alcohol en el que se hayan disuelto 11,5 partes de sodio. Luego se añaden 16 partes de azufre en pequeñas proporciones, para que la temperatura no exceda de 50°C. A continuación se añaden 61,4 partes de cloroacetato de etilo y la mezcla de reacción se calienta sometida a reflujo durante 2 horas, y luego se enfría. Se retira la mayor parte del alcohol por evaporación, y el residuo se trata con éter y agua, Se separa el extracto etéreo que se lava con agua, se seca

24 MAR



-14-

266016

sobre sulfato sódico anhidro y luego se destila. Así se obtiene fósforo-tiolato de O:O'-dietil-S-etoxicarbonilmetilo, punto de ebullición 96°C./0,01 mm.

EJEMPLO 11 -

5. Se agita durante 24 horas a una temperatura de 18 á 23°C., una mezcla de 9,5 partes de 1:5-dimetilbiguanida, 20,4 partes de S-etoxicarbonilmetil fosfortiolotionato de O:O'-dietilo, y 80 partes de etanol. La mezcla se filtra a continuación y el residuo sólido se lava con etanol. Así se obtiene 2-dietoxifosfinotiol-tiometil-4:6-bis-(metilamino)-s-triazina, punto de fusión 131-133°C.
- 10.

15. El cloruro de esta base se prepara disolviendo 3 partes del compuesto anterior en 20 partes de ácido clorhídrico acuoso concentrado, y filtrando luego la mezcla de reacción después de una hora. Así se obtiene cloruro de 2-dietoxifosfinotioiltiometil-4:6-bis (metilamino)-s-triazina punto de fusión 134-137°C.

EJEMPLO 12 -

20. Se agita durante 6 horas a una temperatura de 18 á 23°C., una mezcla de 6,45 partes de 1-etilbiguanida, 13,6 partes de S-etoxicarbonilmetil-fosfortiolotionato de O:O'-dietilo, y 65 partes de etanol. La mezcla de reacción se concentra a presión reducida y luego se diluye con agua. La mezcla se filtra y el residuo sólido se cristaliza en etanol acuoso. Así se obtiene 2-dietoxi-fosfinotioiltiometil-4-amino-6-etil-amino-s-triazina, punto de fusión 79-83°C.
- 25.

30. El cloruro de esta base se prepara disolviendo el compuesto anterior en una solución de cloruro de



hidrógeno en etanol, y diluyendo la solución así obtenida con éter. De este modo se obtiene cloruro de 2-dietoxifosfinotioiltiometil-4-amino-6-etil-amino-s-triazina, punto de fusión 149-151°C.

5. EJEMPLO 13-

Se añaden 11,5 partes de cloruro de 1:1-pentametenobiguanida, a una solución de 11,5 partes de sodio en 400 partes de metanol, y la mezcla se calienta durante 3 horas sometida a reflujo, y luego se enfría. Se añaden lentamente, durante 30 minutos 61 partes de cloroacetato de etilo y después de 1 hora la mezcla se filtra y el residuo sólido se lava con agua. Luego se cristaliza en metanol acuoso y se obtiene 2-clorometil-4-amino-6-piperidino-s-triazina, punto de fusión 158-160°C.

10.

15.

Se añaden 20,6 partes de esta triazina a una solución de 17,5 partes de O:O'-diethyl fosforotiolato de sodio en 110 partes de etanol, y la mezcla se calienta luego durante 7 horas sometida a reflujo. La mezcla de reacción se filtra, y el filtrado se evapora a presión reducida. El aceite residual se disuelve en éter y la solución etérea se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro y luego se evapora. El aceite residual se disuelve en etanol y la solución se trata con ácido piárico alcohólico. La mezcla se filtra y el residuo sólido se cristaliza en etanol. Así se obtiene piárate de 2-dietoxifosfiniltiometil-4-amino-6-piperidino-s-triazina, punto de fusión 166-168°C. Cuando este piárate se agita en etanol acuoso con la forma hidróxido de la resina Amberlite IRA-400, se obtiene 2-dietoxi-

20.

25.

30.

24 MAR 1966
U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE
LIBRARY

266016

-fosfiniltiometil-4-amino-6-piperidino-s-triazina, punto de fusión 112-114°C.

EJEMPLO 14 -

5. Se deja reposar durante 24 horas a una temperatura de 18-23°C., una solución de 2,3 partes de 1-n-butilbiguanida y 4 partes de S-etoxicarbonilmetilfosforotiolationato de O:O'-dietilo en 25 partes de etanol. A continuación se elimina el disolvente por evaporación a presión reducida, y el residuo se disuelve en éter. La solución etérea se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro, y se evapora. El aceite residual se trata con ácido pícrico alcohólico y así se obtiene el picrato de 2-dietoxi-fosfinotioiltiometil-4-amino-6-n-butilamino-s-triazina, punto de fusión 127-130°C.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 15 -

20. Se repite el proceso descrito en el Ejemplo 1, excepto que la 2-clorometil-4:6-diamino-s-triazina, empleada como material de partida, se sustituye por una cantidad equivalente de 2-bromometil-4:6-diamino-s-triazina. Así se obtiene de modo análogo 2-dietoxi-fosfiniltiometil-4:6-diamino-s-triazina, punto de fusión 169°C., igual al producto obtenido en el Ejemplo 1.

25. Se repite el proceso descrito anteriormente, excepto que la 2-bromometil-4:6-diamino-s-triazina, usada como material de partida, se sustituye por una cantidad equivalente de 2-iodometil-4:6-diamino-s-triazina. Se obtiene de modo análogo 2-dietoxifosfiniltiometil-4:6-diamino-s-triazina, punto de fusión 169°C.
30. igual al producto obtenido en el Ejemplo 1.

24 MAR



-17-

- La 2-bromometil-4:6-diamino-s-triazina usada como material de partida, se prepara añadiendo bromoacetato de etilo (167 partes) lentamente, a 101 partes de biguanida en 800 partes de metanol, a 0°C. La mezcla se filtra y el residuo sólido se cristaliza en alcohol acuoso para dar el producto deseado, punto de fusión 226-229°C. De modo análogo, el empleo de 214 partes de iodoacetato de etilo, en lugar de bromoacetato de etilo, proporciona 2-iodometil-4:6-diamino-s-triazina, punto de fusión 182-184°C.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 16 -

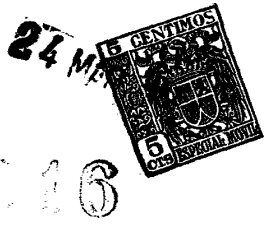
- Se disuelven 80 partes de 2-dietoxifosfinitioiltiometil-4:6-diamino-s-triazina en 10.000 partes de metanol, y la solución se vierte en 1.000.000 de partes de agua que contengan 500 partes del producto de condensación de octil-cresol con 7-8 proporciones moleculares de óxido de etileno. Al pulverizar esta preparación sobre plantas espaciadas de habichuela, infectadas con Macrosiphum pisi se logra dentro de las 24 horas la muerte del 100% de estos.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 17 -

- Se disuelven 8 partes de cloruro de 2-dietoxifosfiniltiometil-4:6-diaminotriazina, en un millón de partes de agua que contengan 500 partes del producto de condensación de octil-cresol con 7-8 proporciones moleculares de óxido de etileno. Al pulverizar Macrosiphum pisi con esta preparación, mueren dentro de las 24 horas el 97% de los áfidos.
- 25.

EJEMPLO 18 -

- Se disuelven 8 partes de 2-dietoxifosfinil-
- 30.



- tiometil-4:6-diamina-s-triazina en 1.000 partes de metanol, y la solución se diluye con 100.000 partes de agua que contengan 50 partes del producto de condensación de octil cresol con 7-8 proporciones moleculares de
5. óxido de etileno. Cuando las plantas espaciadas de habicuelas se rocían con esta preparación y luego se infectan 3 días después con Aphis fabae muere un 100% de los áfidos indicando que la preparación tiene una notable actividad aficida residual.
10. EJEMPLO 19 -
- Se disuelve una parte de 2-dietoxifosfinil-tiometil-4:6-diamino-s-triazina en 20 partes de metanol, y la solución se vierte en 2.000 partes de agua que contenga 1 parte del producto de condensación de octil-cresol con 7-8 proporciones moleculares de óxido de etileno.
15. Cuando un par de hojas de la parte superior del tallo de una planta de habicuela infectada con Aphis fabae se sumergen en esta preparación en menos de 24 horas se obtiene la muerte de todos los áfidos de la parte superior de las hojas sumergidas, y en la parte inferior de las hojas, mueren en 2 días. No existen síntomas fitotóxicos, y la preparación, por tanto, posee una valiosa actividad sistémica.
20. EJEMPLO 20 -
25. Se prepara un compuesto para las semillas molliendo en molino de bolas partes iguales de 2-dietoxifosfiniltiometil-4:6-diamino-s-triazina y tierra de bataneros, durante 8 horas. Antes de plantarla, se trata con esta preparación semilla de algodón- desmotada
30. a razón de 8% en peso. Las plantas pequeñas eventual-

24 MAR 1950

-19- 260016

mente obtenidas están completamente protegidas contra la infección continua por el Aphis gossypii para 3 semanas por lo menos.

EJEMPLO 21 -

- 5. Se disuelven 100 partes de cloruro de 2-die toxifosfiniltiometil-4:6-diamino-g-triazina en 1.000.000 partes de agua que contengan 500 partes del producto de condensación de octil-cresol con 7-8 proporciones moleculares de óxido de etileno. Cuando algunos insectos beneficiosos entre ellos las abejas, las especies afídicas de parásitos áfidos, adultos y en crisálida, "ladybird", adultos y en larva, larvas de la mosca Syrphid, y otras especies tal como el Anthacoris nemorum se rocían con esta preparación, no se observa la destrucción de los insectos, algunos de ellos, en estado adulto y en larvas no son afectados, mientras que los áfidos verdaderos, mueren con la misma concentración del tóxico.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 22 -

- 20. Se disuelve 1 parte de 2-dimetoxifosfinotioiltiometil-4:6-diamino-g-triazina en 5 partes de alcohol tetrahidrofurfurílico a 50°C., y la solución se añade a 100.000 partes de agua que contengan 50 partes del producto de condensación de octil-cresol con 7-8 proporciones moleculares de óxido de etileno. Esta preparación proporciona un 100% de mortandad en el Macrosiphum pisi en las plantas que con ella se rocían,
- 25.

EJEMPLO 23 -

- 30. Se añade 1 parte de 2-dimetoxifosfinotioil-



260016

tiometil-4:6-diamino-s-triazina a 5 partes de agua que contengan 0'56 parte de ácido isetiónico (ácido 2-hidroxi-etanosulfónico) con agitación. La solución resultante se mezcla en 10.000 partes de agua que contengan 5 partes del producto de condensación de octil-cresol con 7-8 proporciones moleculares de óxido de etileno. Las plantas rociadas con esta solución quedan protegidas contra la infección por las especies áfidas.

5.

N O T A

10.

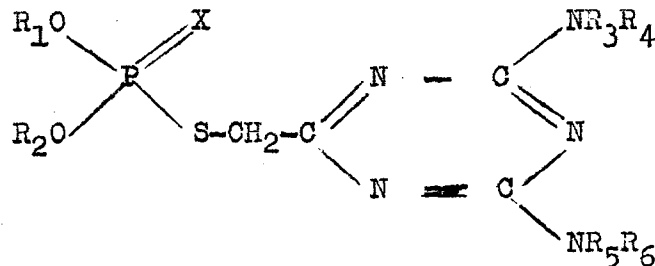
Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido

15.

invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "Procedimiento de preparación de derivados de s-triazina"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1ª - Procedimiento de preparación de derivados de s-triazina, caracterizado porque estos son de la fórmula



-en la que R₁ y R₂ representan radicales metilo o etilo; R₃ á R₆, que pueden ser iguales o distintos, represen-



5ª - Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque el metal alcalino es el sodio.

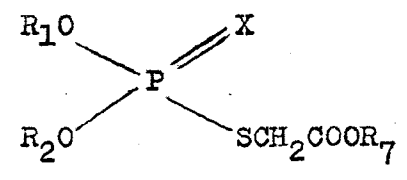
6ª - Procedimiento, según reivindicación 4ª o 5ª, caracterizado porque el átomo de halógeno es cloro, bromo o iodo.

7ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 6ª, caracterizado porque los reactivos se calientan juntos entre 20 y 150°C.

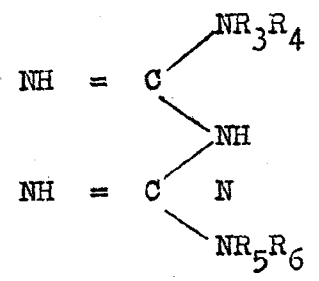
8ª - Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado por estar presente un disolvente o diluyente inerte.

9ª - Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizado porque el disolvente o diluyente es un alcohol alquílico inferior, por ejemplo metanol o etanol.

10ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por comprender la interacción de un compuesto de la formula



-en la que R₁, R₂ y X tienen el significado antes indicado, y R₇ representa un radical alquílico inferior- y de una biguanida de la formula



-en la que R₃, a R₆ tienen el significado anterior, a condición de que por lo menos uno de ellos represente hidrógeno.



- 11ª - Procedimiento, según reivindicación 10ª, caracterizado por hallarse presente un diluyente o disolvente inerte.
- 12ª - Procedimiento, según reivindicación 11ª, caracterizado porque el diluyente o disolvente es el metanol.
- 13ª - Procedimiento, según reivindicación 12ª, caracterizado porque las composiciones son acuosas y en ellas un derivado de s-triazina o una sal de éste, se disuelve o dispersa en un medio acuoso, que opcionalmente contiene disolventes orgánicos.
- 14ª - Procedimiento, según reivindicación 13ª, caracterizado porque el medio acuoso es el agua.
- 15ª - Procedimiento, según reivindicación 13ª o 14ª, caracterizado porque el disolvente orgánico opcional es el metanol, el alcohol tetrahidrofurfurílico o el A-etoxi-etanol.
- 16ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 13ª á 15ª, caracterizado por hallarse presentes agentes de mojadura o dispersión, o agentes auxiliares conocidos en la técnica.
- 17ª - Procedimiento, según reivindicación 16ª, caracterizado porque el agente de mojadura o dispersión, es un producto de condensación de óxido de etileno con un fenol alquílico.
- 18ª - Procedimiento, según reivindicación 17ª, caracterizado porque el agente de mojadura o dispersión es el producto de condensación de octil-cresol con 7 á 8 proporciones moleculares de óxido de etileno.
- 19ª - Procedimiento, según cualquiera de

266016

24 MAR



-24-

las reivindicaciones 12^a a 18^a, caracterizado por hallarse presente entre 0.0001% y 0,1% en peso del derivado de s-triazina o de la sal de la misma.

5. 20^a - Procedimiento, según reivindicación 12^a, caracterizado porque las composiciones tienen la forma de preparados para las semillas en los que el derivado de s-triazina o su sal, se mezcla con un sólido inerte pulverulento.

10. 21^a - Procedimiento, según reivindicación 20^a, caracterizado porque el sólido pulverulento es la tierra de bataneros, talco, kaolín, o bentonita.

22^a - Procedimiento de preparación de derivados de s-triazina, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 MAR. 1961

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
S. A.