



PATENTE
DE 270381
INVENCION

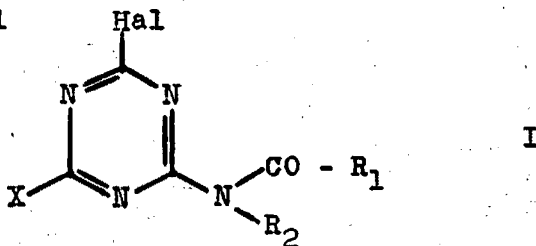
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE TRIAZINA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos derivados de triazina dotados de valiosas propiedades herbicidas, así como a un procedimiento para su preparación y a su empleo para inhibir el crecimiento de las plantas.

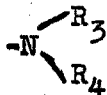
5. Se ha descubierto que los derivados de s-triazina de la fórmula general



10. en la que

- "Hal" significa cloro, bromo o flúor,
- R₁ significa hidrógeno o un radical alquilo
- R₂ significa hidrógeno o un radical alquilo, alqueno o alcoxilalquilo de peso molecular bajo y
- X significa cloro, bromo o flúor o un radical

15.





270381

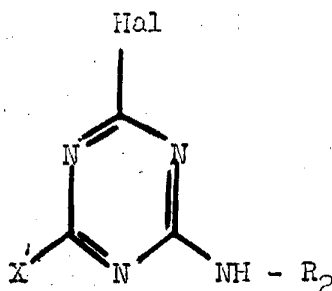
y en la que

R_3 y R_4 significan cada uno un radical correspondiente a la definición de R_2 ,

5. poseen excelente actividad herbicida y, en el caso de que X sea un átomo de halógeno, pueden ser también activos como fungicidas.

Las halogenamino-s-triazinas monoaciladas correspondientes a la fórmula general I pueden prepararse acilando un compuesto de la fórmula general

10.



15.

en la que Hal, R_2 y X' tienen los significados que antes se han indicado,

20.

con un derivado funcional reactivo de un ácido carboxílico de la fórmula general



25.

en la que R_1 tiene el significado indicado antes, en particular con un exceso de un anhídrido de un ácido de dicha clase, por calentamiento en un disolvente orgánico inerte, de preferencia con punto de ebullición entre 100 y

30.

270381



150°C. Para lograr buenos rendimientos, las condiciones de la reacción y la duración de ésta, que de preferencia es de 1 a 5 horas, deben elegirse de manera que la monoacilación se produzca en los materiales de partida por obra del ácido que se desprende durante la acilación, sin hidrólisis simultánea demasiado avanzada del halógeno situado en el núcleo.

10. Como derivados funcionales reactivos de ácidos carboxílicos de la fórmula general III' entran en consideración, por ejemplo, los anhídridos siguientes: anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido butírico o anhídrido isobutírico, los anhídridos del ácido crotonico, del ácido acrílico, del ácido metacrílico, etc., y asimismo, como derivado reactivo del ácido fórmico para la introducción del radical formilo, el anhídrido de ácido fórmico y ácido acético.

15. Como materiales de partida de la fórmula general II apropiados, merecen mencionarse a modo de ejemplo los siguientes:

- 20.
- la 2,4-dicloro-6-metilamino-1,3,5-triazina,
 - la 2,4-dicloro-6-etilamino-1,3,5-triazina
 - la 2,4-dicloro-6-isopropilamino-1,3,5-triazina
 - la 2,4-dicloro-6-butilamino-1,3,5-triazina
 - la 2,4-difluoro-6-etilamino-1,3,5-triazina
- 25.
- la 2,4-dicloro-6-(gamma-metoxi-propilamino)-1,3,5-triazina
 - la 2,4-dibromo-6-isobutilamino-1,3,5-triazina
 - la 2,4-dicloro-6-alilamino-1,3,5-triazina
 - la 2-cloro-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazina
 - la 2-fluoro-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazina

270381



1962 270381

- la 2-fluoro-4,6-bis-isopropilamino-1,3,5-triazina
- la 2-cloro-4,6-bis-secundarbutilamino-1,3,5-triazina
- la 2-bromo-4,6-bis-metilamino-1,3,5-triazina
- la 2-cloro-4,6-bis-alilamino-1,3,5-triazina
- 5. - la 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina
- la 2-cloro-4-dietilamino-6-etilamino-1,3,5-triazina
- la 2-cloro-4-n-propilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina
- la 2-cloro-4-alilamino-6-etilamino-1,3,5-triazina
- la 2-bromo-4-etoxietilamino-6-dimetilamino-1,3,5-triazina y
- 10. - la 2-cloro-4-etilamino-6-dialilamino-1,3,5-triazina.

Una gran parte de estos materiales de partida son ya conocidos y los demás pueden prepararse por métodos que de sí se conocen.

- Como disolventes inertes entran en consideración, de preferencia, los siguientes, que hierven entre 100 y 150°:
- 15. n-octano, metilciclohexano, fracciones de bencina, tolueno, xilenos, etilbenceno, éter dibutílico, anisol, dioxano, acetal, metilisobutilcetona, acetato de butilo, clorobenceno, tetracloroetano, tetracloroetileno, nitrometano, bicloruro de 1,3-propano y 2-hexanona.
 - 20.

- O partiendo indistintamente de compuestos de la fórmula general I si la monoacilación del compuesto de la fórmula general II se efectúa por reacción con un ceteno alifático de peso molecular bajo, en particular con carbometileno, en presencia de un catalizador, como pequeñas cantidades de un ácido mineral.
- 25.

- Los ejemplos que siguen tienen por fin exponer con mayor detalle la preparación de las nuevas materias activas a que se refiere este invento. En ello, las partes significan partes en peso y las temperaturas están registra-
- 30.

das en grados Celsius.

270381



EJEMPLO 1.

5. 100 partes de 2-cloro-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazina se hierven en reflujo con 105 partes de anhídrido acético en 500 partes de clorobenceno, durante 2 horas. Después de destilar la mitad del disolvente, se separa, por filtración todavía en caliente, la 2-cloro-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazina precipitada y que no ha reaccionado y se concentra el filtrado en vacío hasta sequedad. El residuo cristalino se recoge en 250 partes de acetona. Se filtra la solución y se la vierte con agitación sobre 1500 partes de agua helada. La 2-cloro-4-etilamino-6-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina que así se obtiene en forma de precipitado incoloro funde a 104-105° y puede cristalizarse en éter de petróleo.

De manera análoga se obtienen:

20. - la 2-cloro-4-dietilamino-6-(N-acetilamino)-1,3,5-triazina,
de punto de fusión 100-102°;
- la 2-cloro-4-etilamino-6-(N-propionil-etilamino)-1,3,5-triazina,
de punto de fusión 89-91°;
25. - la 2-cloro-4-etilamino-6-(N-isobutiril-etilamino)-1,3,5-triazina,
de punto de fusión 97-100°;
- la 2-fluoro-4-etilamino-6-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina,
de punto de fusión 114-116°;
30. - la 2-cloro-4-(gamma-metoxi-propilamino)-6-(N-acetil-(gamma-metoxipropilamino))-1,3,5-triazina,
de punto de fusión 61-64°;

270381



- la 2-bromo-4-etilamino-6-(N-acetil-etilamino-1,3,5-triazina, de punto de fusión 113-115°;
- la 2-cloro-4-isopropilamino-6-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina, de punto de fusión 94-97°;
- la 2-cloro-4-alilamino-6-(N-acetil-alilamino)-1,3,5-triazina, de punto de fusión 74-77°;
- la 2,4-dicloro-6-(N-n-butiril-metilamino)-1,3,5-triazina, de punto de ebullición_{0,01} 108-116°;
- 10. - la 2,4-dicloro-6-(N-formil-metilamino)-1,3,5-triazina, de punto de fusión 125°;
- la 2,4-dicloro-6-(N-crotonil-etilamino)-1,3,5-triazina, de punto de ebullición_{0,001} 118°;
- la 2,4-dicloro-6-(N-acetil-alilamino)-1,3,5-triazina, de punto de ebullición_{0,004} 102-105°;
- 15. - la 2,4-difluoro-6-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina, de punto de ebullición_{0,02} 43-46°;
- la 2,4-dicloro-6-(N-acetil-(gamma-metoxipropilamino)-1,3,5-triazina, de punto de ebullición_{0,05} 137-140°; y
- 20. - la 2,4-dicloro-6-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina, de punto de ebullición_{0,0005} 83-90°.

EJEMPLO 2.

- 23 partes de 2-cloro-4-dietilamino-6-etilamino-1,3,5-triazina y 2 partes de ácido sulfúrico concentrado se disuelven en 200 partes de benceno. A esta solución se aporta para la monoacetilación carbometileno gaseoso (ceteno) a 60°, durante 2 horas. Después de la reacción, se lava la solución bencénica con solución de sosa y con agua y se
- 25.



27030

seca sobre sulfato sódico. Después de separar el benceno por destilación, se destila el residuo. La 2-cloro-4-dietilamino-6-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina así obtenida hierve a 115-125° bajo presión de 0,0009 mm de Hg y en estado puro es cristalina.

5.

De la misma manera se obtiene, a base de ceteno y 2-cloro-4,6-bis-(metilamino)-1,3,5-triazina, con acetona como disolvente, la 2-cloro-4-metilamino-6-(N-acetil-metilamino)-1,3,5-triazina, de punto de fusión 156-158°; y a base de ceteno y 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-1,3,5-triazina se obtiene la 2-cloro-4-etilamino-6-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina, de punto de fusión 104-105° y punto de ebullición_{0,05} 135-138°.

10.

15.

Los compuestos mencionados antes de la fórmula general I definida al principio, así como otros compuestos de la misma fórmula, sirven admirablemente como materias activas para los agentes contra las malas hierbas, así como para la supresión selectiva y la extirpación de las malas hierbas entre las plantas cultivadas y también para el aniquilamiento total y la represión de las vegetaciones indeseables. Por malas hierbas se entienden también aquí las plantas de cultivo no deseadas, por ejemplo las que se cultivan antes. Los compuestos anteriormente definidos sirven además como materias activas para ejercer otras influencias inhibitoras del crecimiento vegetal, en particular el deshoje, por ejemplo de las plantas de algodón, la aceleración de la madurez por desecamiento prematuro, por ejemplo de las plantas de patata, y también la reducción del apéndice de los frutos, la prolongación del período de cosecha y la capacidad de almacenamiento.

20.

25.

30.

270381



- Los agentes para combatir las malas hierbas a los que se refiere este invento pueden constituir soluciones, emulsiones, suspensiones o agentes de pulverización, y las formas de empleo dependen enteramente de los fines de aplicación. La única condición es que todas las formas de aplicación deben asegurar una fina dispersibilidad de la sustancia activa. Sobre todo para el aniquilamiento total de vegetaciones, para el desecado prematuro y asimismo para el deshoje, su acción puede reforzarse por el empleo de vehículos ya de sí fitotóxicos, como por ejemplo fracciones de aceite mineral de punto de ebullición elevado; por otra parte, la selectividad de la anhibición del crecimiento se destaca por lo general más cuando se emplean vehículos indiferentes respecto a las plantas, por ejemplo en la lucha selectiva contra las malas hierbas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Para la preparación de las soluciones cabe considerar particularmente los líquidos orgánicos de punto de ebullición elevado, como las fracciones de aceite mineral, los aceites de alquitrán mineral y asimismo los aceites vegetales y animales. Para facilitar la disolución de las sustancias activas en estos líquidos pueden añadirse igualmente pequeñas cantidades de líquidos orgánicos con mejor poder de disolución y, por lo general, punto de ebullición más bajo, o sea disolventes como alcoholes, por ejemplo etanol o isopropanol; cetonas, por ejemplo acetona, butanona, o ciclohexanona; alcohol diacetónico; hidrocarburos cíclicos, por ejemplo benceno, tolueno o xileno; hidrocarburos clorados, por ejemplo tetracloreto o cloruro de etileno, o bien mezclas de las mencionadas sustancias.
- 20.
- 25.

- Las formas de elaboración acuosas están constituidas sobre todo por emulsiones y dispersiones. Las sustancias
- 30.

27038



5. se homogeneizan en agua como tales o en uno de los disolventes antes mencionados, de preferencia por medio de agentes emulgentes o dispersantes. Como ejemplos de emulgentes o dispersantes cationactivos cabe mencionar los compuestos amónicos cuaternarios; como ejemplos de emulgentes anionactivos, los jabones, los jabones lubricantes, las sales alcalinas de monoésteres alifáticos y de cadena larga de ácido sulfúrico, de ácidos sulfónicos alifático-aromáticos o de ácidos alcoxiacéticos de cadena larga; y como emulgentes no ionógenos, los

10. éteres polietilenglicólicos de alcoholes grasos o alquifenoles y los productos de policondensación del óxido de etileno. Por otra parte, se pueden preparar también concentrados líquidos o pastosos, constituidos por materia activa, emulgente o dispersante y eventualmente disolventes, que se prestan a la dilución con agua.

15.

Los agentes para pulverizar y para esparcir pueden prepararse ante todo por mezcla o molturación conjunta de la substancia activa con un vehículo sólido. En calidad de tales cabe considerar: el talco, la tierra de diatomeas, el caolín, la bentonita, el carbonato cálcico, el fosfato tricálcico, la arena y también la harina de madera, la harina de corcho y otros materiales de origen vegetal. Por otra parte, las substancias pueden incorporarse también a los vehículos por medio de un disolvente volátil. Por adición de humectantes, por ejemplo de los emulgentes antes mencionados, y

20. de coloides protectores, por ejemplo lejía sulfítica, pueden hacerse suspendibles en agua y utilizables como medios de rociado preparados y pastas que se hallan en forma de polvo.

25.

Las diferentes formas de empleo pueden acomodarse

30. más estrechamente a los fines de aplicación, en forma ordina-



270381

- ria, por la adición de materias que mejoran o reducen la distribución y la capacidad de penetración en el suelo según la profundidad de las raíces de las malas hierbas que se han de combatir. También se puede ampliar su acción biológica por medio de la adición de materias con propiedades bactericidas o fungicidas, por ejemplo para lograr una esterilización general del suelo o, en la lucha selectiva contra las malas hierbas, para proteger las plantas de cultivo frente a otros organismos nocivos. Las materias que también influyen en el crecimiento de las plantas pueden ser deseables, como por ejemplo el 3-amino-1,2,4-triazol, para acelerar el inicio de la acción, o como por ejemplo las sales del ácido alfa, alfa-dicloropropiónico, para ampliar eventualmente el espectro de acción herbicida. La combinación con abonos implica eventualmente un ahorro de trabajo y puede aumentar la capacidad de resistencia de las plantas de cultivo que se han de preservar.

A continuación se dan ejemplos de formas típicas de aplicación:

20. EJEMPLO 7.

Se muelen a la máxima finura, en un molino de bolas, un molino de pitones u otro molino apropiado, 10 partes de materia activa, por ejemplo 2-cloro-4-isopropil-amino-6-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina, y 90 partes de talco. La mezcla obtenida sirve como agente para pulverización.

25. EJEMPLO 8.

20 partes de materia activa, por ejemplo la 2-bromo-4-etilamino-6-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina, se disuelven en una mezcla de 48 partes de alcohol diacetónico, 16

30.



partes de xileno y 16 partes de un producto de condensación, anhídrido y de peso molecular elevado, de óxido de etileno con ácidos grasos superiores. Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de cualquier concentración que se desee.

5.

EJEMPLO 9.

50-80 partes de materia activa, por ejemplo la 2-cloro-4-etilamino-6-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina, se mezclan con 2 a 5 partes de un humectante, por ejemplo de un éster sulfúrico de un éter alquil-poliglicólico, 1 a 5 partes de un coloide protector, por ejemplo lejía sulfítica, y 14 a 44 partes de un material excipiente sólido e inerte, como por ejemplo el caolín, la bentonita, la creta o el kieselgur, y a continuación se muele todo ello finamente en un molino apropiado. El polvo humectable que se obtiene puede mezclarse con agua por agitación y da suspensiones muy estables.

10.

15.

EJEMPLO 10.

10 partes de materia activa, por ejemplo la 2-cloro-4-etilamino-6-(N-propionil-etilamino)-1,3,5-triazina, se disuelven en 60 a 80 partes de un líquido orgánico de punto de ebullición elevado, como por ejemplo aceite de alquitrán mineral, aceite diesel o aceite para husillos, al que se han añadido 30-10 partes de xileno.

20.

25.

EJEMPLO 11.

5 a 10 partes de 2,4-dicloro-6-(N-formil-metilamino)-1,3,5-triazina se mezclan y se muelen con 95-90 partes de carbonato cálcico (= piedra caliza molida). El producto puede emplearse como medio de diseminación.



EJEMPLO 12.

5. 95 partes de un material excipiente granulado, por ejemplo arena o carbonato de cal, se humedecen con 1 a 5 partes de agua, isopropanol o polietilenglicol y a continuación se mezclan con 5 partes de 2-cloro-4-metilamino-6-(N-acetil-metilamino)-1,3,5-triazina.

10. a la mezcla anterior, o a una mezcla más rica en materia activa, por ejemplo a base de 10 partes de materia activa y 90 partes de carbonato de calcio, puede añadirse también una cantidad múltiple, por ejemplo 100 a 900 partes, de un abono artificial, eventualmente soluble en agua, como por ejemplo sulfato amónico o urea.

EJEMPLO 13.

15. 50 partes de materia activa, por ejemplo de la 2-cloro-4,6-bis-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina, se incorporan a 45 partes de xileno y se añaden 5 partes de una mezcla de productos de condensación del óxido de polietileno y lejía sulfúrica. Se obtiene un concentrado para la preparación de emulsiones, que se puede emulsionar en agua

20. en la proporción que se quiera.

25. Las cantidades de materia activa necesarias por hectárea oscilan, para la lucha selectiva contra las malas hierbas, según la sensibilidad de las malas hierbas, la capacidad de resistencia de las plantas de cultivo, la época de empleo, las condiciones climáticas y las circunstancias del suelo, entre unos 0,25 y 10 kg por hectárea, mientras que para impedir completamente la vegetación se han de emplear por lo general 5 a 20 kg por hectárea. En casos especiales pueden rebasarse también las cantidades mencionadas.

30.



EJEMPLO 14.

5. Se llenan de tierra unas fuentes para semillas y se siembra cada fuente con semillas de las siguientes plantas: mostaza, remolacha, espinaca y cohombro. Inmediatamente después de la siembra se pulveriza por metro cuadrado de superficie de la fuente un gramo de 2-cloro-4-etilamino-6-(N-acetiletilamino)-1,3,5-triazina en 100 cc de agua, lo que corresponde a 10 kg de sustancia activa por hectárea. Tres semanas después de la siembra, los gérmenes de las cuatro clases de plantas han perecido por completo.

EJEMPLO 15.

15. En un bancal recién preparado se siembran diversas plantas de ensayo. Inmediatamente después de la siembra se pulverizan por metro cuadrado 200 cc de una preparación acuosa de 0,1 g de 2-cloro-4,6-bis-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina, lo que corresponde a una concentración de 1 kg de sustancia activa por hectárea. Al cabo de 47 días se comprueba que el maíz permanece intacto, la mostaza y el lino están solo muy ligeramente afectados y en cambio el vallico o raigrás, la remolacha, la alfalfa, el trébol, la col de bruselas y el cáñamo se han extinguido por completo o casi por completo. La sustancia activa ha mostrado pues, a esta concentración, una manifiesta acción selectiva.

25. EJEMPLO 16.

30. Una extensión ya existente de plantas de cultivo se pulveriza, algún tiempo después del brote de las plantas sembradas o de la colocación de los plantones, con 300 cc, por metro cuadrado, de una preparación acuosa de 0,1 g de 2-cloro-4-etilamino-6-(N-acetil-etilamino)-1,3,5-triazina,



270381

lo que corresponde a una concentración de 1 kg de substancia activa por hectárea. Al cabo de 48 días se comprueba que la colza, el puerro, el maíz y la veza permanecen incólumes, el trigo, la cebada y el nabo sólo están muy ligeramente afectados, y en cambio las judías, el trébol, las zanchorias y la espinaca se han extinguido por completo.

5.

Esta substancia activa presentó, además de esta manifiesta acción selectiva sobre las plantas de cultivo, una destacada acción contra las cizañas de las semillas aparecidas en el campo de ensayo (especies *Mercurialis*, *Veronica* y de las unbelíferas, etc.), cuyo crecimiento se reprimió por completo.

10.



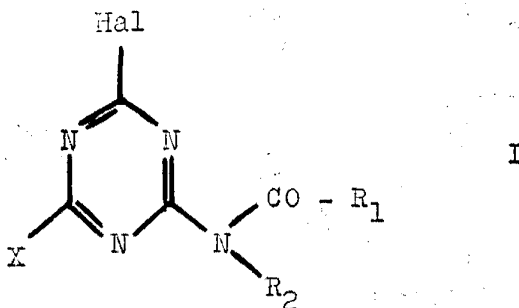
27038i

NOTA

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de triazina, de la fórmula general

5.



10.

en la que

"Hal" significa cloro, bromo o flúor,

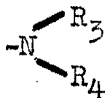
R₁ significa hidrógeno o un radical alquilo o alquenilo de peso molecular bajo,

15.

R₂ significa hidrógeno o un radical alquilo, alquenilo o alcóxialquilo de peso molecular bajo y

X significa cloro, bromo o flúor o un radical

20.



y en la que

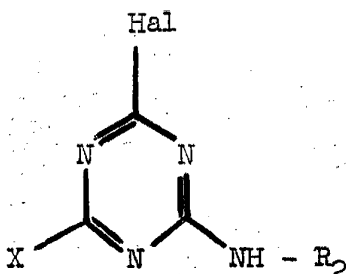
R₃ y R₄ significan cada uno un radical correspondiente a la definición de R₂,

25.



caracterizado por el hecho de que un compuesto de la fórmula general

5.



270381

II

10. en la que Hal, R₂ y X tienen el significado indicado antes, se hace reaccionar con un agente de acilación, como por ejemplo con un derivado funcional reactivo de un ácido carboxílico, introductor del radical de la fórmula general

15.



en la que R₁ tiene el significado indicado antes, en particular con un exceso de un anhídrido de un ácido de dicha clase, por calentamiento en un disolvente orgánico inerte, de preferencia con punto de ebullición entre 100 y 150°C o, por ejemplo, con un ceteno de peso molecular bajo, en presencia de un catalizador.

20.

2. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de triazina.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Barcelona, para Madrid, a 18 de agosto de 1961.

J.R. GEIGY A.G.

p.a.

JOSÉ ISIDRO NEVALLES

R/pp.
tr:sb.