

336 147

336 146



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

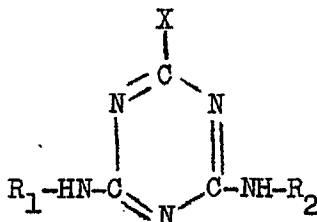
por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGENTES ANTIPARASITARIOS, Y EN PARTICULAR AGENTES HERBICIDAS", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a agentes antiparasitarios, y en particular a agentes herbicidas, que contienen como materia activa un compuesto de la fórmula general

5.



(I)

en la que

X

representa un átomo de cloro, un grupo metoxílico o un grupo metilmercáptico;

10.



336140

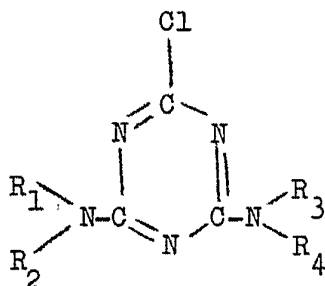
R_1 representa un radical alquílico o alcoialquí-
lico inferior; y

R_2 representa un radical alquílico doblemente ra-
mificado que contiene de 6 a 8 átomos de car-
bono.

5.

En la patente suiza 329 277 se han descrito,
en concepto de herbicidas, derivados triacínicos de la fór-
mula

10.



(II)

en la que

R_1, R_2, R_3 y R_4 significan hidrógeno o radicales alquí-
licos, alquenílicos, aralquílicos o ci-
cloalquílicos,

15.

o bien

R_1 y R_2, R_3 y $R_4,$ significan radicales alquilénicos
unidos entre sí, ya sea directamente
por la valencia libre, ya sea por medio
de otro heteroátomo más.

20.



336146⁷

mula I en el trigo y en las zanahorias.

Los nuevos derivados triacínicos pueden prepararse por métodos ya conocidos, haciendo reaccionar un haluro de triclanógeno, por el orden de sucesión que se quiera, con una amina de la fórmula R_1-NH_2 , una amina de la fórmula R_2-NH_2 y metanol o metantiol, de preferencia en forma de alcoholato. Tales reacciones se han descrito extensamente en la literatura, de modo que huelga exponerlas con mayor detenimiento. Como ejemplos de aminas de la fórmula R_1NH_2 merecen mención:

10. la alfa,beta-dimetil-butilamina,
la alfa,gamma-dimetil-butilamina,
la alfa,beta-dimetil-pentilamina,
la alfa,gamma-dimetil-pentilamina,
la alfa,delta-dimetil-pentilamina,
15. la beta-etil-alfa-metil-butilamina,
la alfa,beta-dimetil-hexilamina y
la alfa,delta-dimetil-hexilamina.

Como ejemplos de aminas de la fórmula R_2NE_2 cabe citar:

20. la metilamina,
la etilamina,
la isopropilamina,
la butilamina secundaria,



336146

la beta-metoxi-etilamina,
la gamma-metoxi-propilamina y
la gamma-isopropoxi-propilamina,

Entre los compuestos de la fórmula I confor-

5. me a este invento cabe destacar:
- la 2-cloro-4-(alfa,delta-dimetil-pentilamino)-6-
-(gamma-metoxipropilamino)-1,3,6-triacina,
la 2-etilamino-4-cloro-6-(alfa,delta-dimetil-
-pentilamino)-1,3,5-triacina,
10. la 2-cloro-4-(alfa,beta-dimetil-pentilamino)-6-
-metilamino-1,3,5-triacina,
la 2-(alfa,gamma-dimetil-pentilamino)-4-iso-
propilamino-6-metoxi-1,3,5-triacina,
la 2-(alfa,beta-dimetil-pentilamino)-4-metilami-
no-6-metilmercapto-1,3,5-triacina,
15. la 2-(alfa,gamma-dimetil-butilamino)-4-metoxi-
-6-(gamma-metoxipropilamino)-1,3,5-triacina,
la 2-(alfa,gamma-dimetil-butilamino)-4-metoxi-
-6-metilamino-1,3,5-triacina,
20. la 2-etilamino-4-(alfa,gamma-dimetil-butilamino)-
-6-metoxi-1,3,5-triacina,
la 2-(alfa,gamma-dimetilbutilamino)-4-isopro-
pilamino-6-metoxi-1,3,5-triacina,
la 2-(alfa,gamma-dimetil-butilamino)-4-(gamma-
-metoxi-propilamina)-6-metilmercapto-1,3,5-tria-
cina,
- 25.



336 146

5. la 2-etilamino-4-(alfa, gamma-dimetilbutilamino)-
-6-metilmercapto-1,3,5-triacina,
la 2-(alfa,beta-dimetil-butilamino)-4-metoxi-
-6-(gamma-metoxipropilamino)-1,3,5-triacina,
la 2-(alfa,gamma-dimetil-butilamino)-4-metila-
mino-6-netilmercapto-1,3,5-triacina y
la 2-(alfa,épsilon-dimetil-hexilamino)-4-metoxi-
-6-(gamma-metoxi-propilamino)-1,3,5-triacina.

- Los agentes de este invento pueden hallarse
10. en las más diversas formas de empleo. Para la preparación de soluciones directamente pulverizables de los compuestos de la fórmula general I entran en consideración, por ejemplo, las fracciones de aceite mineral de gama de ebullición alta hasta mediana, de preferencia superior a 100° C, como
15. el aceite para diésel o el queroseno, los aceites de alquitrán de hulla y los aceites de origen vegetal o animal, lo mismo que los hidrocarburos, como las naftalinas alquiladas, la tetrahidronaftalina, etc., eventualmente con empleo de mezclas xilénicas, ciclohexanoles y cetonas; y también
20. los hidrocarburos clorados, como el tri- y el tetra-cloroetano, el tricloroetileno o los tri- y tetra-clorobencenos.

- Las formas de aplicación acuosas se preparan, por ejemplo, a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos para aspersion humectables, mediante adición de
25. agua. En calidad de agentes emulgentes o dispersantes en-



336146

- tran en consideración, por ejemplo, los productos no ionógenos, como los productos de condensación de alcoholes, aminas o ácidos carboxílicos alifáticos con un radical hidrocarburo de cadena larga, de unos 10 a 20 átomos de carbono, con óxido de etileno (por ejemplo, el producto de condensación de alcohol octadecílico y 25 a 30 moles de óxido de etileno; o el de oleilamina técnica y 15 moles de óxido de etileno; o el de dodecilmercaptano y 12 moles de óxido de etileno). Entre los emulgentes anionactivos a que puede recurrirse cabe mencionar la sal sódica del éster de alcohol dodecílico y ácido sulfúrico; la sal sódica del ácido dodecilbencensulfónico; la sal potásica o trietanolamínica del ácido oleico o del ácido abietínico o de mezclas de estos ácidos; o la sal sódica de un ácido petróleosulfónico. En concepto de dispersantes cationactivos entran en consideración los compuestos amónicos cuaternarios, como el bromuro de cetilpiridinio o el cloruro de dioxietilbencildodecilamonio.
- Para la preparación de agentes para espolvorear y esparcir pueden utilizarse, como materias de vehículo sólidas, el talco, el caolín, la bentonita, el carbonato cálcico, el fosfato cálcico y asimismo el carbón, el aserrín de corcho, el aserrín de madera y otros materiales de origen vegetal. Muy conveniente es también la composición de los preparados en forma granulada. Las diversas formas de empleo pueden completarse de la manera ordinaria

336146⁷



mediante la adición de sustancias que mejoran la distribución, la firmeza de adhesión, la resistencia a la lluvia o el poder de penetración; como sustancias de esta índole cabe citar: los ácidos grasos, las resinas, la cola, la caseína o los alginatos.

5.

Los compuestos de la fórmula general I poseen, además de la acción herbicida, también otras acciones biocidas, por ejemplo acción microbicida, insecticida, acaricida, nematocida y molusquicida. Los nuevos compuestos son aptos asimismo como agentes desfoliadores del algodón.

10.

En los ejemplos que siguen, las partes significan, mientras no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

15.

EJEMPLO 1

1) 2-cloro-4-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-6-metilamino-1,3,5-triacina

20.

Se disuelven en 1000 volúmenes de cloruro de etileno 72 partes de 2,4-dicloro-6-metilamino-1,3,5-triacina y, agitando, se trata la solución, en porciones, con un total de 92 partes de alfa,delta-dimetilpentilamina, lo que hace que la temperatura suba. Se mantiene la mezcla a 45° hasta la transformación completa y a continuación se lava con agua, se la seca sobre sulfato sódico anhidro, se la filtra y se la concentra. El residuo se cristaliza

25.



336146

en hexano. Punto de fusión: 115-117°.

De manera análoga se preparan:

- 2) la 2-etilamino-4-cloro-6-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-1,3,5-triacina,
5. de punto de fusión 105-108° (en alcohol),
a partir de 2-etilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triacina;
- 3) la 2-cloro-4-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-6-isopropilamino-1,3,5-triacina,
10. de punto de fusión 121-124° (en hexano),
a partir de 2,4-dicloro-6-isopropilamino-1,3,5-triacina; y
- 4) la 2-secubutilamino-4-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-6-metoxi-1,3,5-triacina,
resina muy viscosa,
15. a partir de 2-secubutilamino-4-cloro-6-metoxi-1,3,5-triacina,
- 5) 2-etilamino-4-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-6-metoxi-1,3,5-triacina,

20. Se disuelven en 500 volúmenes de tolueno 77,7 partes de 2-cloro-4-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-6-metoxi-1,3,5-triacina y en esta solución se instilan, agitando, 40 partes de monoetilamina acuosa al 68%. La mezcla se calienta espontáneamente. Se la agita a 45° hasta que la



336147

fase acuosa da reacción neutra, se separa la fase orgánica y se la concentra. El residuo se destila en alto vacío. Punto de ebullición: 163°/0,1 mm de Hg.

De manera análoga se preparan:

5. 6) la 2-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-4-metoxi-6-metilamino-1,3,5-triacina,
de punto de ebullición 163°/0,1 mm de Hg;
- 7) la 2-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-4-metoxi-6-(gamma-metoxipropilamino)-1,3,5-triacina,
de punto de ebullición 176°/0,1 mm de Hg; y
- 8) la 2-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-4-(gamma-metoxipropilamino)-6-metilmercapto-1,3,5-triacina,
de punto de ebullición 185°/0,1 mm de Hg,
a partir de 2-cloro-4-(alfa, delta-dimetilpentilamino)-6-metilmercapto-1,3,5-triacina y gamma-metoxipropilamina.

15.

La 2-cloro-4-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-6-metilmercapto-1,3,5-triacina se prepara así:

- Se disuelven en 2000 volúmenes de tolueno 196 partes de 2,4-dicloro-6-metilmercapto-1,3,5-triacina y, agitando, se trata la solución primeramente con 115 partes de dimetilpentilamina y a continuación con 300 partes de lejía de sosa cáustica al 20%, por porciones y a temperatura
- 20.



336146⁷

de 0 a 10°. Luego se agita la mezcla a la temperatura ambiente hasta que la fase acuosa da reacción neutra, se separa la fase orgánica, se la seca y se la concentra.

El residuo se destila en alto vacío. Punto

5. de ebullición: 180°/0,1 mm de Hg.

Es un aceite viscoso.

9) 2-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-4-metilamino-6-
-metilmercapto-1,3,5-triacina

10. Se disuelven en 300 volúmenes de dioxano 54,8 partes de 2-cloro-4-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-6-metilmercapto-1,3,5-triacina, se calienta la solución a 40° y se la trata a gotas con 17,5 partes de metilamina acuosa al 35,5% y a continuación con 40 partes de lejía de 15. sosa cáustica al 20%. Se agita la mezcla a 40° hasta que se inicia reacción neutra. Se diluye con 1000 volúmenes de tolueno, se lava dos veces con 500 partes de agua, se seca y se concentra. El residuo se destila en alto vacío. Punto de ebullición: 167°/0,3 mm de Hg.

20. De manera análoga se preparan:

10) la 2-etilamino-4-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-6-
-metilmercapto-1,3,5-triacina,

de punto de ebullición 155°/0,04 mm de Hg; y



336 147

11) la 2-(alfa,delta-dimetilpentilamino)-4-isopropilamino-
-6-metilmercapto-1,3,5-triacina,
de punto de ebullición 182º/0,04 mm de Hg.

5. 12) 2-cloro-4-(alfa,gamma-dimetilbutilamino)-6-isopropil-
amino-1,3,5-triacina.

Se prepara de la manera ordinaria, a partir de cloruro de triclanógeno y alfa,gamma-dimetilbutilamina, 2,4-dicloro-6-(alfa,gamma-dimetil-butilamino)-1,3,5-triacina. Se disuelven en 250 volúmenes de tolueno 75 partes de la 2,4-dicloro-6-(alfa,gamma-dimetil-butilamino)-1,3,5-triacina y, después de refrigerar la solución con hielo, se la trata con 36 partes de isopropilamina. Se deja reposar la mezcla a la temperatura ambiente, se la lava con agua y se la concentra. El residuo se cristaliza en tolueno.

10. 15. Punto de fusión: 141-144º.

De manera análoga se preparan:

13) la 2-cloro-4-(alfa,gamma-dimetilbutilamino)-6-(gamma-
-metoxipropilamino)-1,3,5-triacina,
de punto de fusión 111-119º;

20. 14) la 2-(alfa,gamma-dimetilbutilamino)-4-metoxi-6-
-(gamma-metoxipropilamino)-1,3,5-triacina,
de punto de ebullición 150º/0,1 mm de Hg, aproximadamente;



336146⁷

- 15) la 2-(alfa,gamma-dimetilbutilamino)-4-metilamino-6-
-metilmercapto-1,3,5-triacina;
- 16) la 2-cloro-4-(alfa,gamma-dimetilbutilamino)-6-
metilamino-1,3,5-triacina,
5. de punto de fusión 126-130° (en hexano);
- 17) la 2-etilamino-4-(alfa,gamma-dimetilbutilamino)-6-
metoxi-1,3,5-triacina;
- 18) la 2-etilamino-4-cloro-6-(alfa,gamma-dimetilbutilamino)-
-1,3,5-triacina; y
10. 19) la 2-(alfa,gamma-dimetilbutilamino)-4-isopropilamino-
-6-metilmercapto-1,3,5-triacina.

EJEMPLO 2

- Se mezclan 10 partes cada vez de uno de los compuestos reseñados en el Ejemplo 1 con 10 partes de una mezcla a base de un compuesto tensioactivo aniónico (de preferencia la sal cálcica o magnésica del ácido monolauril-bencen-monosulfónico) y de un compuesto tensioactivo no iónico (de preferencia un éter polietilenglicólico del éster monolaurílico de ácido sórbico) y se diluye con xileno hasta 100 cc.
- 15.
- 20.

Se obtiene una solución límpida, que se empleó como concentrado para agente de aspersiones y que se



336146⁷

pudo emulsionar por vertimiento en agua.

EJEMPLO 3

Se esparce de la manera ordinaria, 10 días después de la siembra de las plantas de ensayo (plantas

5. en el primer o segundo estadio de foliación), el compuesto nº 11 del Ejemplo 1, formulado según el Ejemplo 2, empleando en la aplicación una cantidad de 2 kg por hectárea.

Se obtienen los resultados siguientes:

	<u>Plantas de ensayo</u>	<u>Evaluación</u>
10.	Monocotiledóneas:	
	Arroz	3
	Trigo	1
	Mijo	10
	Poa	10
15.	Dactylis	10
	Dicotiledóneas:	
	Caléndula	10
	Zanahoria	3

(Escala de evaluación:

20. 0 = ninguna acción
10= exterminio completo)

En el compuesto nº 11 hay que destacar, junto a la actividad contra las malas hierbas dicotiledóneas, sobre todo la acción contra las malas hierbas de tipo herbá-

25.



336146⁷

ceo mijo, poa y dactilis, así como la buena compatibilidad
para el arroz y el trigo.

=. .=



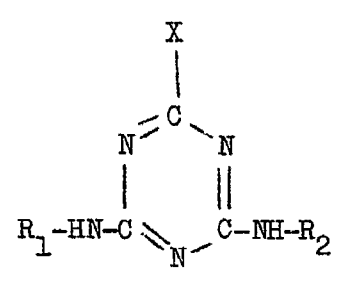
336146⁷

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms. 1.173/66 del 28.1.66 y del 5. 2.1.67, existiendo en ellas unidad de invención.

1. - Procedimiento para preparar agentes anti-parasitarios, y en particular agentes herbicidas, caracterizado por contener como materia activa un compuesto de la fórmula general

10.



15. en la que

X representa un átomo de cloro, un grupo metoxílico o un grupo metilmercáptico;



33614⁷_β

R_1 representa un radical alquílico o alcoxiálquílico inferior; y

R_2 representa un radical alquílico doblemente ramificado, que contiene de 6 a 8 átomos de carbono,

5.

así como, eventualmente, uno por lo menos de los aditivos siguientes: disolventes, diluentes, dispersantes, humectantes y/o fijadores, y asimismo otros agentes antiparasitarios conocidos.

10.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizados por contener como materia activa un compuesto de la fórmula general indicada en la reivindicación 1 en el que X significa un radical metoxílico o metilmercáptico, R_1 significa un radical alquílico o alcoxílico inferior y R_2 significa un radical alquílico doblemente ramificada, que contiene de 6 a 8 átomos de carbono.

15.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizados por contener como materia activa un compuesto de la fórmula general indicada en la reivindicación 1 en el que X significa un átomo de cloro o el radical metoxílico o metilmercáptico, R_1 significa un radical alquílico, o respectivamente alcoxiálquílico, inferior y R_2 significa un radical alquílico doblemente ramificado, que contiene de

20.

336146⁷



6 a 8, y preferentemente 7 o 8, átomos de carbono.

4. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizados por contener como materia activa un compuesto de la fórmula general indicada en la reivindicación 1
5. en el que X significa el radical metoxílico o metilmercáptico, R_1 significa un radical alquílico, o preferentemente alcoxi-alquílico, inferior y R_2 significa un radical alquílico doblemente ramificado, que contiene de 6 a 8, y preferentemente 7 o 8, átomos de carbono.
10. 5. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizados por contener como materia activa un compuesto de la fórmula general indicada en la reivindicación 1 en el que X significa un átomo de cloro o el radical metoxílico o metilmercáptico, R_1 significa un radical alcoxi-alquílico inferior y R_2 significa el radical alfa,delta-dimetilpentílico o alfa,gamma-dimetilbutílico.
15. 6. - Procedimiento para preparar agentes antiparasitarios, y en particular agentes herbicidas.

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

336146⁷



Madrid, a 27 nero 1967

p. a.

JAIME ISERN

P. P.

Escudo de España