

339293

PATENTE DE INVENCION

Le A 9920-Sp.



339293

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de un medio herbicida  
a base de una 1,2,4-triazin-5-ona"

-----

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

La presente invención se refiere a la  
aplicación de 4-amino-1,2,4-triazin-5-onas amplia-  
mente conocidas como agentes herbicidas.

Ya se ha dado a conocer que 1,3,5-triazi-  
5. nas pueden ser aplicadas para combatir yuyos (compá-

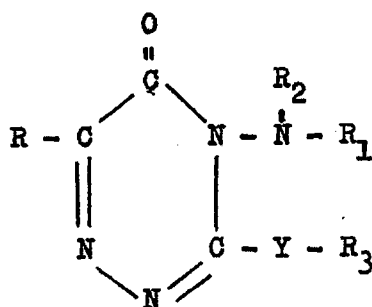
339293 -2-



rese la Patente belga N<sup>o</sup> 540.590). De este grupo de sustancias activas, la 2,6-di-(etilamino)-4-cloro-1,3,5-triazina llegó a tener una importancia práctica considerable.

5.

Se ha encontrado que tienen fuertes propiedades herbicidas las 4-amino-1,2,4-triazin-5-onas ampliamente conocidas de la fórmula



(I)

en la cual representan

- R un miembro del grupo consistente en restos de
10. hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y arilalifáticos, restos arilo y restos heterocíclicos y en restos de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y arilalifáticos, restos arilo y restos heterocíclicos substituídos por a lo menos un miembro del grupo consistente en halógeno, nitro, alquilo, alcoxi, alquilmercapto, arilo, ariloxi y arilmercapto;
15. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> individualmente un miembro del grupo consistente en alquilo y acilo y en alquilo y acilo substituídos por a lo menos un miembro del grupo consistente en ciano, hidróxi y halógeno;
- 20.

339293 -3-

14 APR



$R_1$  y  $R_2$ , conjuntamente con el átomo de nitrógeno,  
un resto heterocíclico,

$R_1$  y  $R_2$  juntos, un miembro del grupo que comprende  
alquilideno y alquilideno substituído por a lo

5. menos un miembro del grupo consistente en arilo,  
halogenarilo, alcoxiarilo, nitroarilo y un resto  
heterocíclico;

Y un miembro del grupo consistente en oxígeno, azu-  
fre y  $=NR_4$ ,

10.  $R_3$  y  $R_4$  individualmente un miembro del grupo consis-  
tente en hidrógeno y los restos R

$R_3$  y  $R_4$ , conjuntamente con el átomo de nitrógeno,  
los mismos restos de  $R_1$  y  $R_2$  conjuntamente con  
el átomo de nitrógeno.

15. Sorprendentemente, las sustancias ac-  
tivas según el invento tienen no solamente en la  
aplicación antes de la germinación una eficacia her-  
bicida más fuerte que las triazinas conocidas, sino  
también en la aplicación después de la germinación  
una buena eficacia herbicida. Además, las triazino-  
nas tienen todavía propiedades herbicidas selecti-  
vas (compárense los Ejemplos 1 y 2).

20. Las sustancias activas según el inven-  
to están caracterizadas terminantemente por la fór-  
mula I arriba reproducida.

25. En esta fórmula, R representa preferi-  
blemente restos de hidrocarburos alifáticos con 1 a  
18, particularmente 1 a 6 átomos de carbono, tales  
como los restos alquilo, por ejemplo metilo, etilo,  
isopropilo, pentilo y dodecilo; los restos alquenilo,

- 30.

339293 -4-



- por ejemplo alilo, butenilo,alconilo, los restos alquinilo, por ejemplo propargilo. Además, R representa preferiblemente cicloalquilo con 5 a 8 miembros de anillo, por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo y ciclooctilo; restos de hidrocarburos aralifáticos con fenilo y naftilo como radical arilo, y puentes de alquileo con 1 a 4 átomos de carbono, tales como metileno, etileno así como butileno insaturado; restos arilo con hasta 10 átomos de carbono, tales como, fenilo y naftilo; restos heterocíclicos con 5 a 6 miembros de anillo que contienen oxígeno, nitrógeno y/o azúfre, tales como, restos heterocíclicos tales como furilo, piridilo, tienilo.
- 5.
- 10.

- Estos restos pueden estar substituídos por a lo menos uno de los siguientes substituyentes:
- 15.
- 20.
- como fenilmercapto y naftilmercapto.

- En la fórmula (I)  $R_1$  y  $R_2$  representa preferiblemente hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, particularmente 1 a 4 átomos de carbono, que puede estar substituído por ciano, hidroxilo, cloro, bromo, fluor y/o yodo, así como alquilcarbonilo con 1 a 5 átomos de carbono.
- 25.

- $R_1$  y  $R_2$  conjuntamente con nitrógeno representan preferiblemente restos heterocíclicos con 5 a 6 miembros de anillo que pueden contener
- 30.

339293 -5-

14 APR 1967



nitrógeno, oxígeno, azufre y dióxido de azufre, tales como piperidilo, pirrolidilo, morfolinilo, tiomorfolinilo y dióxido de tiomorfolinilo.

5.  $R_1$  y  $R_2$  juntos, pero sin el átomo de nitrógeno, representan preferiblemente cicloalquilideno con 5 a 6 átomos de carbono y alquilideno con 1 a 6 átomos de carbono que pueden estar sustituidos por los siguientes substituyentes: restos heterocíclicos con 5 a 6 miembros de anillo que contienen oxígeno, azufre y/o nitrógeno; arilo con hasta 10 átomos de carbono, tales como, fenilo y naftilo; así como arilo que puede estar substituido por cloro, bromo, fluor, yodo, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono y/o nitro.
10.  $R_3$  y  $R_4$  representan preferiblemente hidrógeno y los mismos restos preferidos que también  $R$  representa.
15.  $R_3$  y  $R_4$  conjuntamente con nitrógeno representan los mismos restos preferidos que también  $R_1$  y  $R_2$  representan conjuntamente con el átomo de nitrógeno.
20. 1,2,4-triazin-5-onas ya son conocidas en parte de la literatura. Las triazinonas aún no conocidas pueden ser preparadas en la misma forma que las triazinonas conocidas según los métodos usuales (compárese por ejemplo Berichte 97, 2173-2178(1964)).
25. Los tipos individuales de las sustancias activas pueden ser preparados por los más diversos procedimientos.
- 30.

339293

-6-



A continuación se dan algunos detalles acerca de la preparación de diversas 1,2,4-triazin-5-onas que están en concordancia con los procedimientos conocidos de la literatura.

5. (1) Síntesis de 3-hidroxi-1,2,4-triazin-5-onas con distintos sustituyentes en la posición 6.

74 g de carbohidrazida se calientan con 600 ml de agua a 90-100°C. Bajo agitación se agregan gota a gota 74 g de ácido breznracémico. Al cabo de 3 horas se recoge por succión en frío. Se obtiene la 3-hidroxi-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona. P.f. = 159°C (en alcohol).

10.

En forma análoga se obtienen:

3-hidroxi-4-amino-6-bencil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 173°C.

15.

3-hidroxi-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 195°C.

- (2) Modificación de 3-hidroxi-1,2,4-triazin-5-onas:

20,4 g de 3-hidroxi-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona se disuelven en 300 ml de dimetilformamida y 50 cm<sup>3</sup> de una solución 2-normal de metilato de sodio. Entonces se elimina el metanol en exceso por destilación en el vacío y en la solución de dimetilformamida que queda, bajo agitación a 80°C se agregan gota a gota 13,5 g de cloruro de dietilaminoetilo. Al cabo de poco tiempo, la mezcla de reacción llega a ser neutra a la fenolftaleína. Se elimina el disolvente por destilación a presión reducida. Se recoge el residuo en agua y cloruro de metileno, se separa la fase orgánica y

20.

25.

30.



-7- 339293

se la somete a una destilación fraccionada:

3-β -dietilaminoetoxi-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.e. 165°C/0,01 Torr.

En forma análoga se obtienen :

- 5. 3-metoxi-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 124°C.  
3-metoxi-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 167°C.
- 10. 3-etoxi-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 108°C.  
3-butoxi-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 77°C.  
3-hexoxi-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 77°C.
- 15. 3-aliloxi-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 75°C.  
3-propargiloxi-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 115°C.
- 20. 3-dicloroaliloxi-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 84°C.  
3-β -dietilaminoetoxi-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.e. = 121°C/0,01 Torr.  
3-β -dietilaminoetoxi-4-amino-6-benzil-1,2,4-triazin-5-ona, P.e.=165°C/0,01 Torr.
- 25. (3) Modificación de 3-hidroxi-4-amino-1,2,4-triazin-5-ona:  
10 g de 3-hidroxi-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona se calientan con 100 ml de anhídrido acético durante 3 horas a la temperatura de ebullición. Se elimina el disolvente por destilación en el
- 30.

339293



-8-

vacío y se redissuelve el residuo en alcohol. Se obtiene la 3-acetoxi-4-diacetilamino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 212°C.

(4) Síntesis de 3-mercapto-1,2,4-triazin-5-ona con distintos substituyentes en la posición 6:

5.

Si en forma análoga al punto (1) se hacen reaccionar 14 g de tiocarbohidrazida con 14 g de ácido furoilfórmico, se obtiene la 3-mercapto-4-amino-6-furil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 244°C.

10.

En forma análoga pueden prepararse:

3-mercapto-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 18°C.

3-mercapto-4-amino-6-bencil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 205°C.

15.

3-mercapto-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 242°C.

3-mercapto-4-amino-6-isobutil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 156°C.

3-mercapto-4-amino-6-p-clorofenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 264°C.

20.

3-mercapto-4-amino-6-p-clorobencil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 224°C.

3-mercapto-4-amino-6-etil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. =  
123°C.

25.

3-mercapto-4-amino-6-isopropil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 140°C.

3-mercapto-4-amino-6-ciclohexil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 166°C.

3-mercapto-4-amino-6-isopentil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 143°C.

30.

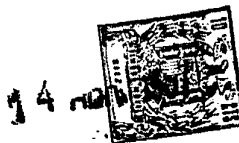
339293

-9-



- 3-mercapto-4-amino-6-hexil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 126°C.
- 3-mercapto-4-amino-6-carbetoxi-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 134°C.
5. 3-mercapto-4-amino-6-(4-metil-fenil)-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 222°C.
- 3-mercapto-4-amino-6-(3-metil-fenil)-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 214°C.
- 3-mercapto-4-amino-6-(3-metoxi-fenil)-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 200°C.
10. 3-mercapto-4-amino-6-(3-cloro-fenil)-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 242°C.
- 3-mercapto-4-amino-6-(4-nitro-fenil)-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 222°C.
15. 3-mercapto-4-amino-6-bencilmercapto-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 169°C.
- 3-mercapto-4-metilamino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 129°C.
- 3-mercapto-4-amino-6-estiril-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 258°C. (desc.).
20. (5) Modificación de 3-mercapto-1,2,4-triazin-5-onas:  
Si en forma análoga al punto (2), se hacen reaccionar 3-mercapto-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona en dimetilformamida con metilato de sodio y cloruro de  $\beta$ -dietilamino-etilo, se obtiene la
25. 3- $\beta$ -dietilaminoetiltio-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.e. 141°C/0,01 Torr.
- En forma análoga se obtienen:
- 3- $\beta$ -dietilaminoetiltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona como clorhidrato, P.f. = 200°C.
- 30.

339293



-10-

- 3-metiltio-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 166°C.
- 3-metiltio-4-amino-6-bencil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 205°C.
5. 3-metiltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 188°C.
- 3-metiltio-4-amino-6-p-clorobencil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 183°C.
10. 3-metiltio-4-amino-6-p-clorofenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 182°C.
- 3-metiltio-4-amino-6-furil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 225°C.
- 3-aliltio-4-amino-6-furil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 165°C.
15. 3-propiniltio-4-amino-6-furil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 174°C.
- 3-propiniltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 159°C.
- 3-aliltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 137°C.
20. 3-aliltio-4-amino-6-p-clorobencil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 157°C.
- 3-i-propiltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 150°C.
25. 3-dodeciltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 103°C.
- 3-benciltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 169°C.
- 3-p-clorobenciltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 184°C.
- 30.

339293



-11-

- 3-p-clorobenciltio-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 186°C.
- 3-isobutiltio-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 65°C.
5. 3-etiltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 157°C.
- 3-propiltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 119°C.
- 3-butiltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 100°C.
10. 3-hexiltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 87°C.
- 3-ciclohexiltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 160°C.
15. 3-dicloroaliltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 215°C.
- 3-octadeciltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 94°C.
- 3-metiltio-4-amino-6-etil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 120°C.
20. 3-metiltio-4-amino-6-isopropil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 123°C.
- 3-metiltio-4-amino-6-ciclohexil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 154°C.
25. 3-metiltio-4-amino-6-isobutil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 66°C.
- 3-metiltio-4-amino-6-isopentil-1,2,4-triazin-5-ona, aceite espeso,
- 3-metiltio-4-amino-6-n-hexil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 63°C.
- 30.

339293

-12-

14 ABR. 1961



- 3-metiltio-4-amino-6-estiril-1,2,4-triazin-5-ona,  
P.f. = 218°C.
- 3-metiltio-4-amino-6-carbometoxi-metil-1,2,4-triazin-  
5-ona, P.f. = 112°C.
5. 3-metiltio-4-amino-6-(3-metil-fenil)-1,2,4-triazin-  
5-ona, P.f. = 160°C.
- 3-metiltio-4-amino-6-(4-metil-fenil)-1,2,4-triazin-  
5-ona, P.f. = 185°C.
- 3-metiltio-4-amino-6-(3-cloro-fenil)-1,2,4-triazin-5-  
ona, P.f. = 219°C.
10. 3-metiltio-4-amino-6-(3-metoxi-fenil)-1,2,4-triazin-  
5-ona, P.f. = 142°C.
- 3-metiltio-4-amino-6-(bencilmercapto-metil)-1,2,4-  
triazin-5-ona, P.f.=110°C.
15. (6) Modificación de 3-metiltio-1,2,4-triazin-5-onas:  
11,7 g de 3-metiltio-4-amino-6-metil-  
1,2,4-triazin-5-ona y 15 g de p-cloroanilina son  
agitados juntos durante una hora a 150°C y durante  
otra hora a 160°C. Entonces la masa fundida llega  
a estar solidificada. Después del enfriamiento se  
la recoge con éter. Se redisuelve la parte insoluble  
en dimetilformamida. Se obtiene la 3-p-clorofenil-  
amino-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. =  
242°C.
- 20.
25. Si en lugar de p-cloroanilina, se apli-  
ca una amina con la que, debido a su volatilidad,  
no pueden alcanzarse las temperaturas arriba indi-  
cadas en un recipiente abierto, se trabaja en un  
autoclave.
30. De esta manera pueden prepararse los

339293



-13-

siguientes compuestos:

- 3-3',4'-diclorofenilamino-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 228°C.
- 3-2',4'-diclorofenilamino-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 218°C.
5. 3-β-dietilaminoetilamino-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 108°C.
- 3-metilamino-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 180°C.
10. 3-etilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 158°C.
- 3-metilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 212°C.
- 3-n-butilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 182°C.
15. 3-n-propilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 176°C.
- 3-morfolino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 163°C.
20. 3-β-dietilaminoetilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 130°C.
- 3-bencilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 177°C.
- 3-p-cloroanilino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 257°C.
25. 3-p-cloroanilino-4-amino-6-p-clorobencil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 212°C.
- 3-β-dietilaminoetilamino-4-amino-6-p-clorobencil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 148°C.
30. 3-metilamino-4-amino-6-p-clorobencil-1,2,4-triazin-5-

339293

-14-



- ona, P.f. = 159°C.
- 3-bencilamino-4-amino-6-p-clorobencil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 123°C.
- 3-β-dietilaminoetilamino-4-amino-6-p-clorobencil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 184°C.
5. 3-piperidino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 149°C.
- 3-alilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 168°C.
10. 3-octadecilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 129°C.
- 3-n-hexilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 164°C.
- 3- $\sphericalangle$ 2-etil-hexilamino $\sphericalangle$ -4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 131°C.
15. 3-dimetilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 133°C.
- (7) Síntesis de 3,4-diamino-1,2,4-triazin-5-onas:
- 43 g de hidrobromuro de 1,3-diamino-guanidina se disuelven en un poco de agua y se mezclan con 38 g de ácido benzoilfórmico disueltos en metanol. Después de un breve calentamiento se enfría y se neutraliza con bicarbonato. Así se obtiene la 3,4-diamino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 258°C.
20. En forma a En forma análoga, con ácido p-cloro-benzoilfórmico, se prepara la 3,4-diamino-6-p-clorobencil-1,2,4-triazin-5-ona del P.f. = 255°C.
25. (8) Preparación de la 3-metiltio-4-acetil-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona.
30. 20 g de 3-metiltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-

339293

-15-



5. triazin-5-ona se calientan con 100 cm<sup>3</sup> de anhídrido acético durante 9 horas a la temperatura de ebullición. Subsiguientemente se elimina el anhídrido en exceso por destilación a presión reducida. Se redissuelve el residuo cristalino en alcohol. Se obtiene la 3-metiltio-4-diacetilamino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona del P.f. = 122°C.
10. 20 g de este compuesto se disuelven en alcohol y se tratan a 20°C con un equivalente de lejía sódica 2-normal que es consumida muy rápidamente. Después de la elaboración se obtiene la 3-metiltio-4-acetil-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona del P.f. = 213°C.
15. (9) Modificación de 3-metiltio-4-amino-1,2,4-triazin-5-onas en el grupo amino:
20. 23,4 g de 3-metiltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona en 100 ml de clorobenzol se calientan en el baño de María durante una hora con 17,8 g de cloral recientemente destilado y 0,2 g de ácido p-toluenosulfónico y subsiguientemente todavía durante 45 minutos con reflujo. Una pequeña cantidad de substancia no disuelta es eliminada por filtración en caliente. Del filtrado se separa por cristalización la 3-metiltio-4-(β-tricloro-α-hidroxi-etil)-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona; después de la redisolución en cloroformo: P.f. = 147°C (descomposición).
25. 11,7 g de 3-metiltio-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona y 5,6 g de ciclohexanona se calientan en 50 ml de metanol después de la adición
- 30.

339293



14 ABR 1951

-16-

de 5 gotas de ácido clorhídrico concentrado, durante una hora a la temperatura de ebullición. Los cristales precipitados durante el enfriamiento son redissueltos en metanol. Se obtiene la 3-metiltio-4-ciclohexiliden-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona del P.f. = 140°C.

5.

En forma análoga se obtienen:

3-metiltio-4-benciliden-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 180°C.

10.

3-metiltio-4-(furfuriliden-2)-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 172°C.

3-metiltio-4-(5-nitrofurfuriliden-2)-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 207°C.

15.

3-metiltio-4-dimetilmetilen-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 152°C.

3-metiltio-4-isopropilmetilen-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 136°C.

3-metiltio-4-(metil-fenil-metilen)-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 154°C.

20.

3-metiltio-4-(piridil-2-metilen)-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, P.f. = 205°C.

Las triazinonas ejercen influencia sobre el crecimiento de las plantas y, por ello, pueden ser utilizadas como agentes deshojadores, desecadores y herbicidas y particularmente como agentes destructores de yuyos o malezas.

25.

Bajo agentes deshojadores, desecadores y herbicidas se entienden las usuales sustancias auxiliares de cosecha que se emplean para deshojar y para desecar partes verdes de las plantas antes

30.



de la cosecha.

Bajo malezas y yuyos, en el sentido más amplio, se entienden todas las plantas que crecen en lugares donde no son deseadas.

5. Las triazinonas pueden ser aplicadas como herbicidas totales para la destrucción de malezas y yuyos, pero también como herbicidas selectivos para la destrucción de malezas en cultivos agrícolas. El hecho de que las triazinonas actúan como herbicidas totales o como herbicidas selectivos, depende esencialmente de la concentración de las sustancias activas.

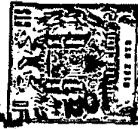
10. Las triazinonas pueden ser utilizadas, por ejemplo en los siguientes cultivos agrícolas:
15. cereales, tales como, por ejemplo avena, cebada, arroz, maíz y particularmente trigo, algodón, zanahorias, habas o chauchas, arvejas, así como también patatas y remolachas.

20. Como malezas que pueden ser destruidas, a título de ejemplo, pueden mencionarse: dicótilos, tales como mostaza (*Sinapis*), berro (*Lepidium*), amor de hortelano (*Galium*), álsine (*Stellaria*), camomila (*Matricaria*), galinsoga (*Galinsoga*), pata de ganso (*Chenopodium*), ortiga (*Urtica*), zuzón (*Senecio*);
25. monocótilos, tales como fleo (*Phleum*), póa (*Poa*), festuca (*Festuca*), eleusine (*Eleusine*), mijo (*Setaria*), cizaña (*Lolium*), bromo (*Bromus*), almorejo (*Echinochloa*).

30. Las sustancias activas según el invento pueden ser transformadas en las formulaciones usua-

339293

-18-



- les, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados, Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, tales como, con disolventes líquidos o vehículos sólidos, eventualmente con el empleo de medios superficialmente activos, tales como, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de utilizarse agua como diluyente, como disolventes auxiliares pueden emplearse también disolventes orgánicos. Como disolventes líquidos esencialmente entran en consideración: compuestos aromáticos, tales como xileno y benceno; compuestos aromáticos clorados, tales como clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetil sulfóxido, así como agua; como sustancias sólidas de soporte pueden utilizarse: polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco y creta, y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos; como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes, por ejemplo lignina, le-  
jías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

En sus formulaciones las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en



339293

-20-

14 ABR



Ejemplo 1 -

Ensayo antes de la germinación.

Disolvente: 5 partes por peso de acetona

emulsivo: 1 parte por peso de éter benciloxi-poli-  
glicólico.

5.

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte por peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10.

Semillas de las plantas de ensayo son sembradas en un terreno normal y al cabo de 24 horas son regadas con la preparación de sustancia activa, manteniéndose convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de superficie. La concentración de la sustancia activa en la preparación no es de importancia, es decisiva tan solo la cantidad de sustancia activa aplicada por unidad de superficie. Al cabo de 3 semanas se determina el grado de los daños sufridos por las plantas de ensayo y se lo clasifica con las notas 0 a 5, significando:

15.

20.

0 ningún efecto

25.

1 leves daños o retraso del crecimiento

2 daños marcados o represión del crecimiento

3 daños graves y desarrollo deficiente solamente o tan solo un 50% de las plantas ha germinado

30.

4 plantas, después de la germinación, parcial-

339293

-21-



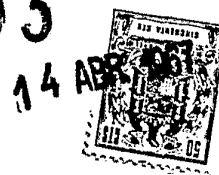
mente destruidas o tan ~~pequeñas~~ <sup>pequeñas</sup> de las  
plantas ha germinado

5 plantas completamente muertas o sin germinación.

Las substancias activas, sus cantidades  
5. de aplicación y los resultados se apreciarán de la  
siguiente tabla:

339293

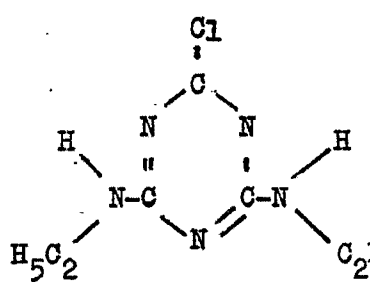
-22-



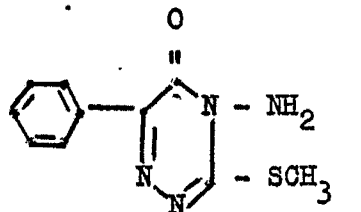
## T A B L A

Prueba antes del desarrollo

Substancia activa	cantidad de substancia activa en kg/ha	ave	tri	al-	Si-	Che	Ga-	Echi	Ave-
		na	go	go-	na-	no-	lin	no-	na
				dón	pis	po-	so-	chloa	fatua
					dium	ga			

	5	4	4	5	5	5	5	3-4	5
	2,5	4	3	4	5	5	5	3	4
	1,25	3	2	3	5	5	5	2	3

(conocido)

	5	5	5	3	5	5	5	5	5
	2,5	5	5	1	5	5	5	5	5
	1,25	3	2	0	5	5	5	4-5	4

(A)

(conocido)

# 339293

-23-



## T A B L A

Prueba antes del desarrollo

Substancia activa	Cantidad de substancia activa en kg/ha.	Avena	trigo	algodón	Sin pis	Chenopodium	Gallinerosoga	Echinochloa
-------------------	---	-------	-------	---------	---------	-------------	---------------	-------------

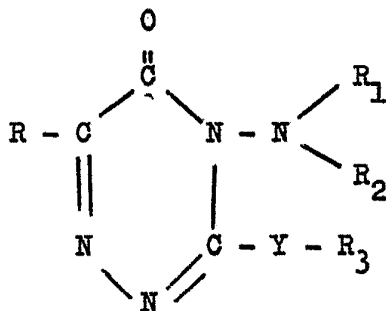
<chem>O=C1C=NC(=N)C1</chem>	5	5	5	5	5	5	5	5
<chem>CN1C=NC(=O)C1</chem>	2,5	5	5	5	5	5	5	5
<chem>CN1C=NC(=O)C1S</chem> nuevo	1,25	4-5	4-5	5	5	5	5	5

(B)

<chem>O=C1C=NC(=O)C1</chem>	10	3	1	0	5	5	5	5
<chem>CCOC1C=NC(=O)C1</chem> nuevo	5	2	0	0	5	5	5	4
<chem>CCOC1C=NC(=O)C1</chem>	2,5	1	0	0	4	5	5	3

(C)

De la misma manera como la substancia activa (A) actúan:



R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Y
	H	H	-CH <sub>3</sub>		S nuevo
	H	H	-CH <sub>3</sub>		S nuevo
	-CO-CH <sub>3</sub>	-COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>		S nuevo
	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	N nuevo
	-COCH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>		S nuevo
	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	N nuevo
	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	N nuevo

339293

-25-



14 ABR. 1967






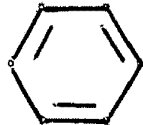




R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Y
	H	H	-CH <sub>3</sub>		S nuevo
	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	N nuevo
	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		N conocido

# 339293

-26-



De la misma manera como la sustancia activa (B), la cual tiene un manifiesto efecto herbicida total, actúan:

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Y
	=CH- 		-CH <sub>3</sub>		S nuevo
	=CH- 		-CH <sub>3</sub>		S nuevo
	H	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	N nuevo
	=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		-CH <sub>3</sub>		S nuevo
	= 		-CH <sub>3</sub>		S nuevo
	=CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		-CH <sub>3</sub>		S nuevo
	H	-CHOH-CCl <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>		S nuevo

339293

-27-



R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Y
$(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-$	H	H	$-\text{CH}_3$		S nuevo
$\text{C}_2\text{H}_5-$	H	H	$-\text{CH}_3$		S nuevo
iso $\text{C}_5\text{H}_{11}-$	H	H	$-\text{CH}_3$		S nuevo
$\text{C}_6\text{H}_{13}^n-$	H	H	$-\text{CH}_3$		S nuevo

339293



-28-

14 ABR.

De la misma manera como la substancia activa (C), la cual muestra un efecto herbicida selectivo sobre trigo y algod6n, actúan:

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Y
	H	H	$\begin{array}{l} -\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		N nuevo
	H	H	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	H	N nuevo
		-	$-\text{CH}_3$		S nuevo
		-	$-\text{CH}_3$		S nuevo

339293

-29-



Ejemplo 2 -

Ensayo después de la germinación

Disolvente: 5 partes por peso de acetona

emulsivo: 1 parte por peso de éter benciloxi-poli-  
glicólico

5.

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte por peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y subsiguientemente se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10.

Esta preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de ensayo que tienen una altura de aproximadamente 5 a 15 cm, hasta su estado húmedo de rocío. Al cabo de 3 semanas se determina el grado de los daños sufridos por las plantas y se lo clasifica con las notas 0 a 5, significando:

15.

0 ningún efecto

1 manchas individuales de leve quemadura

20.

2 manifiestos daños en las hojas

3 hojas o partes de tallo individuales parcialmente muertas

4 planta parcialmente destruida

5 planta totalmente muerta

25.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:

# 339293



-30-

## T A B L A

Prueba antes del desarrollo

Substancia activa	substancia activa concentra- ción	tri- go	Si- na- pis	Che- no- po- dium	Ste- lla- ria	Dau- cus	Ga- lin- so- ga	Echi- no- chloa
-------------------	---	------------	-------------------	----------------------------	---------------------	-------------	--------------------------	-----------------------

%

<p>(conocido)</p>	0,1	4	5	5	5	3	4-5	4
	0,05	2	5	5	5	1	4	3
	0,025	1	5	4	5	0	2	2
	0,01	0	4	3	4	0	1	1

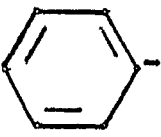

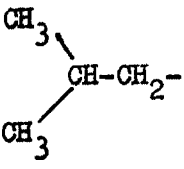

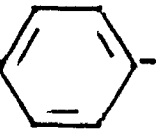
<p>(a)</p> <p>(conocido)</p>	0,1	4	5	5	5	5	5	5
	0,05	2	5	5	5	5	5	5
	0,025	1	5	5	5	5	5	5
	0,01	0	5	5	5	5	5	5







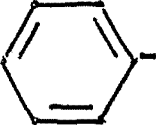

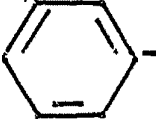

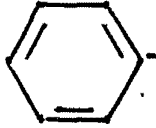
339293

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Y
	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	N nuevo
	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	N nuevo
	H	H	-CH <sub>3</sub>		S nuevo
	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	N nuevo
	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		N conocido

339293 -34-

14 JUN 1951

De la misma manera como la substancia activa (b),  
la cual tiene un marcado efecto herbicida total,  
actúan:

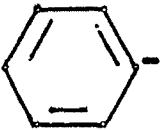

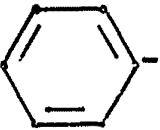
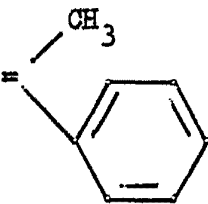
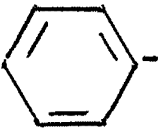
R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Y
	$=\text{CH}-$ 		$-\text{CH}_3$		S nuevo
	H	H	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	N nuevo
	H	H	$-\text{CH}_3$		S nuevo
	H	$-\text{CHOH}-\text{CCl}_3$	$-\text{CH}_3$		S nuevo
iso C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	H	H	$-\text{CH}_3$		S nuevo

339293

-35-



De la misma manera como la sustancia activa (c),  
la cual demuestra un marcado efecto herbicida-  
selectivo sobre habas y trigo, actúan:

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Y
	$=\text{CH}-$ 			$-\text{CH}_3$	S nuevo
	$=$ 			$-\text{CH}_3$	S nuevo
	$=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$			$-\text{CH}_3$	S nuevo
$\text{C}_2\text{H}_5-$	H	H		$-\text{CH}_3$	S nuevo
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{n}-$	H	H		$-\text{CH}_3$	S nuevo

# 339293

-36-



De la misma manera como la substancia activa (d),  
la cual tiene un marcado efecto herbicida-selectivo  
sobre trigo y zanahorias, actúan:

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Y
	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		S nuevo
	=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		-CH <sub>3</sub>		S nuevo
			-CH <sub>3</sub>		S nuevo
			-CH <sub>3</sub>		S nuevo

339293

-37-

14 ABR. 1967

Ejemplo 3 -

En la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1, se hace una preparación de sustancia activa que contiene un 0,05% de 3-metil-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona.

5.

Esta preparación de sustancia activa es rociada sobre un campo con chauchas a tal grado que las chauchas están en un estado justamente tan mojado que el líquido gotea de las mismas.

10.

Al cabo de 8 días las hojas están completamente secas.

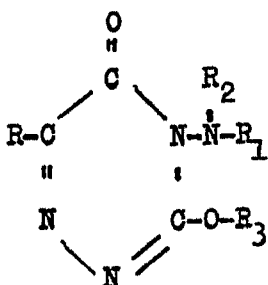
De esta manera se facilita muy considerablemente la cosecha de las chauchas.

De igual modo actúan:

15.

3-metil-4-amino-6-metil-1,2,4-triazin-5-ona,  
3-etilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona,  
3-metoxi-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona.

Los siguientes grupos de compuestos son nuevos: 1,2,4-triazin-5-onas de fórmulas



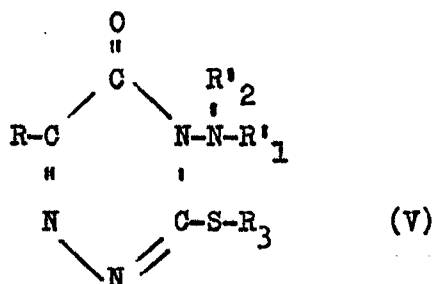
(II)





en la cual

5.  $R'_3$  representa un miembro del grupo consistente en restos de hidrocarburos alifáticos con por lo menos 2 átomos de carbono, restos de hidrocarburos cicloalifáticos, restos de hidrocarburos arilalifáticos, restos arilo y restos heterocíclicos y todos estos restos substituídos por miembros del grupo consistente en halógeno, nitro, alquilo, alcoxi, alquilmercapto, arilo, ariloxi y arilmercapto, y
10.  $R$ ,  $R_1$  y  $R_2$  tienen los mismos significados que los indicados con referencia a la fórmula (I);



en la cual

15.  $R'_1$  y  $R'_2$  individualmente representan miembros del grupo consistente en alquilo y alquilo substituído por a lo menos un miembro del grupo consistente en ciano, hidroxí y halógeno,  $R'_1$  y  $R'_2$  conjuntamente con el átomo de nitrógeno representan un resto heterocíclico,
20.  $R'_1$  y  $R'_2$  juntos representan un miembro del grupo consistente en alquilideno y alquilideno substituído por a lo menos un miembro del grupo consis-

339293

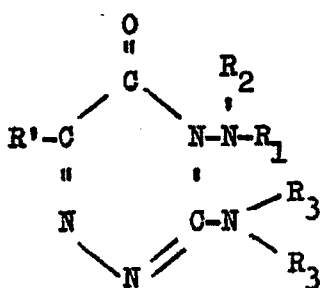
-40-



tente en halogenaril, alcoxiaril, nitraril y un resto heterocíclico, alquilideno con por lo menos 2 átomos de carbono substituido por arilo, y cicloalquilideno, y

5.

R y R<sub>3</sub> tienen los mismos significados que los indicados con referencia a la fórmula (I);



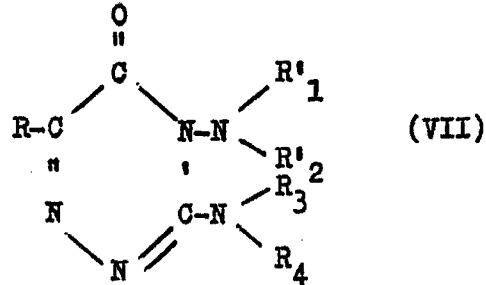
(VI)

en la cual

- R' representa un miembro del grupo consistente en restos de hidrocarburos alifáticos substituidos y no substituidos con por lo menos 2 átomos de carbono, restos de hidrocarburos cicloalifáticos substituidos y no substituidos, restos de hidrocarburos arilalifáticos substituidos y no substituidos, restos heterocíclicos substituidos y no substituidos, y restos arilo substituidos, siendo los substituyentes miembros del grupo consistente en halógeno, nitro, alquilo, alcoxi, alquilmercapto, arilo, ariloxi y arilmercapto, y
- 10.
- 15.
20. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen los mismos significados que

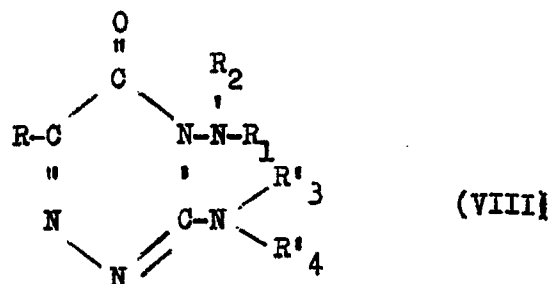


los indicados con referencia a la fórmula (I);



en la cual

5.  $R'_1$  y  $R'_2$  individualmente representan un miembro del grupo consistente en alquilo y acilo y alquilo y acilo substituídos por a lo menos un miembro del grupo consistente en ciano, hidroxi y halógeno,
- $R'_1$  y  $R'_2$  conjuntamente con el átomo de nitrógeno representan un resto heterocíclico,
10.  $R'_1$  y  $R'_2$  juntos representan un miembro del grupo consistente en alquilideno y alquilideno substituído por a lo menos un miembro del grupo consistente en arilo, halogenarilo, alcoxiarilo, nitroarilo y un resto heterocíclico, y
15.  $R$ ,  $R_3$  y  $R_4$  tienen los mismos significados que los indicados con referencia a la fórmula (I);



339293



-42-

14 JUN 1951

5.  $R'_4$  representa un miembro del grupo consistente en restos de hidrocarburos alifáticos no substituídos con hasta 3 átomos de carbono, restos de hidrocarburos alifáticos substituídos, restos de hidrocarburos cicloalifáticos substituídos y no substituídos, y restos arilo substituídos, si  $R'_3$  significa hidrógeno, respectivamente
10.  $R'_3$  y  $R'_4$  individualmente representan miembros del grupo consistente en restos de hidrocarburos alifáticos, restos de hidrocarburos cicloalifáticos y restos arilo substituídos y no substituídos, respectivamente
15.  $R'_3$  y  $R'_4$  conjuntamente con el átomo de nitrógeno, representan miembros del grupo consistente en restos heterocíclicos exentos de oxígeno substituídos y no substituídos, siendo los substituyentes por lo menos un miembro del grupo consistente en halógeno, nitro, alquilo, alcoxi, alquilmercapto, ariloxi y arilmercapto, y
20.  $R$ ,  $R_1$  y  $R_2$  tienen los mismos significados que los indicados con referencia a la fórmula (I).

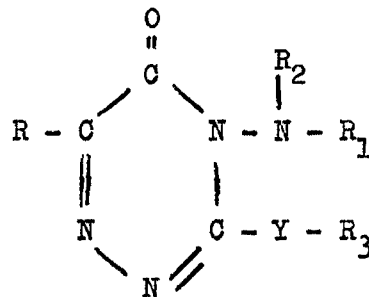
N O T A

25. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 48 954 IVa/45 1 de 16 de
- 30.



abril de 1966 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MEDIO HERBICIDA A BASE DE UNA 1,2,4-TRIAZIN-5-ONA"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1<sup>a</sup> - Procedimiento para la obtención de un medio herbicida a base de una 1,2,4-triazin-5-ona, caracterizado porque una 1,2,4-triazin-5-ona de fórmula general
- 10.



15. en la que R significa un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente isopropilo, fenilo y ciclohexilo, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan hidrógeno, Y significa azufre o -NH- y R<sub>3</sub> significa un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente el radical metilo, se mezcla con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo o con materiales de carga
20. sólidos e inertes, en caso dado, contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de mate-

339293

-44-



riales auxiliares.

5. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como disolventes se emplean aromáticos, aromáticos clorados, parafinas, alcoholes, aminas o derivados amínicos, como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales o sintéticos, y como materiales tensioactivos, emulsionadores no ionógenos o aniónicos o lignina, deslixiviaciones sulfíticas o metilcelulosa.

10. 3ª - Procedimiento para la obtención de un medio herbicida a base de una 1,2,4-triazin-5-ona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 ABR 1967

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

A. GOMEZ ACEBO Y MOLLE

En p. Firmado: F. Hernández Ruiz