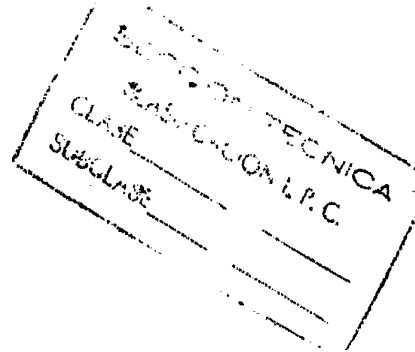


364925

Case 5a-2793+

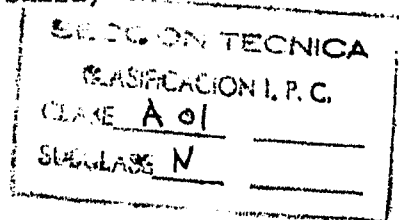


P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

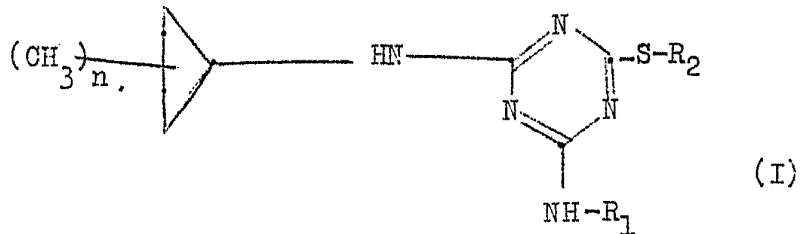
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE S-TRIAICINA HERBICIDAS", a favor de la firma suiza AGRI-PAT, S.A., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos derivados de s-triacina de la fórmula I



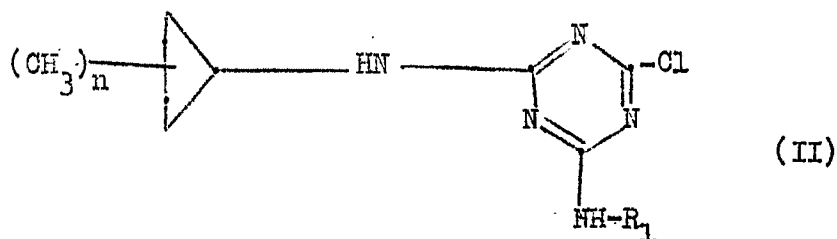
5.

en la que



- R_1 significa metilo, etilo, isopropilo, ciclopropilo, 1-metilciclopropilo, butilo secundario, tercibutilo, isobutilo, beta-metoxi-etilo, gamma-metoxi-n-propilo o 1-metil-1-cianoetilo,
5. R_2 significa metilo o etilo, y
 n significa cero o uno,
los cuales no han sido descritos hasta el presente.

- Las nuevas s-triacinas de la fórmula I se obtienen según la presente invención haciendo reaccionar en presencia de materias básicas, una 2-cloro-s-triacina de la fórmula II
- 10.



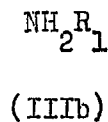
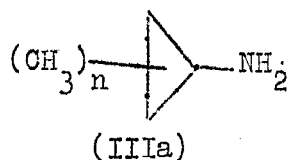
- en la que
15. R_1 y n tienen la significación indicada bajo la fórmula I,
con tiourea y sulfato dimetílico o sulfato dietílico. Es ventajoso realizar las reacciones en presencia de un disolvente o diluyente.
20. Como tales pueden entrar en consideración por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos e hidro-



- carburos halogenados, así como éteres, compuestos etéreos, nitrilos, amidas, cetonas o mezclas de tales disolventes entre sí y con agua. Pueden utilizarse tanto materias básicas orgánicas como también inorgánicas para el procedimiento según la invención, de preferencia se emplean bases inorgánicas como hidróxidos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, pero también sus óxidos y carbonatos. Las nuevas s-triacinas de la fórmula I pueden prepararse al hacer reaccionar una 2-cloro-s-triacina de la fórmula II con
- 5.
10. metilmercaptano o etilmercaptano en presencia de un agente ligador de ácido, por ejemplo de una amina terciaria, de un hidróxido de metal alcalino o de un alcoholato de metal alcalino, y de un disolvente o diluyente orgánico inerte frente a los componentes reaccionales, en especial un alcohol.
- 15.

Por lo demás, las nuevas s-triacinas de la fórmula I pueden prepararse al hacer reaccionar un cloruro de triacianógeno con una de las aminas de las fórmulas IIIa o IIIb

20.



en las que

R_1 y n tienen las significaciones indicadas bajo la



fórmula I,

- y el derivado dicloro-amino-s-triacínico obtenido como producto intermedio se transforma con metilmercaptano o etilmercaptano en presencia de un agente ligador de ácido o con una sal de metal alcalino de uno de tales mercaptanos en un derivado de metiltio- o bien etiltio-cloro-amino-s-triacina correspondiente, que luego se hace reaccionar con la otra amina de la fórmula IIIa o IIIb no utilizada en la primera etapa, en presencia de un agente ligador de ácido.
- 5.
10. Las nuevas s-triacinas de la fórmula I poseen propiedades herbicidas características y son en especial adecuadas para la lucha selectiva contra malas hierbas y cizañas en las plantaciones más diferentes. Las s-triacinas según la invención son superiores a los herbicidas que se conocen hasta el presente de la serie de la triacina debido a la actividad esencialmente más rápida incluso en concentraciones reducidas (0,1 kg/ha - 1 kg/ha) y a la falta de fitotoxicidad incluso en concentraciones superiores (3 kg/ha y mayores) frente a algunos cultivos importantes, especialmente maíz. Las nuevas s-triacinas pueden utilizarse de post-emergencia para la lucha contra malas hierbas y cizañas monocotiledoneas y dicotiledoneas. Los ensayos muestran, que las nuevas materias activas pueden servir por ejemplo para la destrucción de cizañas difícilmente combatibles o sus representantes: como mijo (*Panicum sp.*) mostaza (Sina-
- 15.
- 20.
- 25.



- pis sp.), quenopodios (Cheneopodiaceae), además gramíneas (Gramineae), umbelíferas (Umbelliferae) y manzanilla (Matricariae) y sin embargo no dañan a los vegetales útiles, como cereales, maíz, plantas oleaginosas, legumbres, algodón, sorgo, soja y alfalfa sin perjudicar la germinación o el desarrollo.

- Para la preparación de agentes herbicidas se mezclan las materias activas con vehículos apropiados y/o agentes de distribución. Para la ampliación del espectro de acción de los derivados de triacina según la invención se pueden mezclar estos agentes todavía con otros herbicidas, p
10. por ejemplo herbicidas de la serie de las triacinas, como otras halogeno-diamino-s-triacinas, alcoxi- y alquiltio-diamino-s-triacinas, triazoles, diazinas, como uracilos, ácidos carboxílicos alifáticos y ácidos halocarboxílicos, ácidos benzoicos halogenados y ácidos fenilacéticos, ácidos arilo-xialcancarboxílicos, hidracidas, amidas, nitrilos, ésteres de tales ácidos carboxílicos, ácido carbámico y ésteres de ácido tiocarbámico, ureas, etc.

20. Los ensayos siguientes se utilizan para aclarar la acción herbicida de los nuevos derivados de s-triacina en comparación con s-triacinas herbicidas conocidas.

1. Acción herbicida sobre mijo en maíz en la aplicación después del brote de las plantas



5. En el invernadero se siembra maíz y mijo en tierra estéril a 0,5 cm de profundidad. En el estadio de 2-3 hojas se rocian las plantas con dispersiones de material activa sobre un banco para rociado. Luego se mantienen las plantas tratadas en una cámara climatizada a 22°C y humedad relativa del aire del 70% bajo luz diurna.

La apreciación se efectuó después de 15 o bien 20 días según el 4º índice:

- | | | |
|-----|---|-----------------------------|
| | 0 | Plantas no dañadas |
| 10. | 1 | Daños leves |
| | 2 | 50 % de las plantas dañadas |
| | 3 | 75 % de las plantas dañadas |
| | 4 | Plantas muertas. |

15. Las dosis de aplicación cada vez (kg/ha), en las que se utilizaron las materias activas y las indicaciones sobre controles (en días), se encuentran en la cabecera de las Tablas. Las dispersiones en materia activa tienen la composición siguiente: 25 partes de substancia activa, 8,5 partes de sal cálcica de ácido ligninsulfónico, 1,5 partes de aglutinante (1:1 polivinilpirrolidona:creta de champaña), 20. 32 partes de caolín, 33 partes de creta de champaña dispersado en una cantidad de agua que corresponde a 1000 litros por hectárea.



TABLA I

Compuesto	Acción sobre mijo después de 8 días	
	0,2 kg/ha	0,5 kg/ha
2-metiltio-4-etilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	4	4
2-metiltio-4-butilamino secundario-6-ciclopropilamino-s-triacina	3,5	3,5
5. 2-metiltio-4-(gamma-metoxipropilamino)-6-ciclopropilamino-s-triacina	4,0	4,0
2-metiltio-4,6-bis-ciclopropilamino-s-triacina	4,0	4,0
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza nº 329.277)	0	0
2-cloro-4,6-bis-etilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza nº 329.277)	0	0
10. 2-metiltio-4,6-bis-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza nº 337.019).	1,5	3



TABLA 2

Compuesto	Acción sobre mijo en maíz después de 15 días con 1 kg/ha	
	Maíz	Mijo
2-metiltio-4-metilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	0	4
2-etiltio-4-isopropilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	0,5	4
5. 2-metiltio-4-(gamma-metoxipropilamino)-6-ciclopropilamino-s-triacina	0,5	4
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza n° 329.277)	0	0
2-metiltio-4,6-bis-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza n° 337.015).	1,5	4



TABLA 3

Compuesto	Acción sobre mijo en maíz después de 15 días, a 2,5 kg/ha	
	Maíz	Mijo
2-metiltio-4-metilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	0,5	4
2-etiltio-4-etilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	0	4
5. 2-metiltio-4-butilamino secundario-6-ciclopropilamino-s-triacina	1	4
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza nº 329.277)	0	0,25
2-metiltio-4,6-bis-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza nº 337.019).	2	4



TABLA 4

Compuesto	Acción sobre mijo (P) en Maiz (A) después de 21 días en dosis de aplicación de:							
	0,2kg/ha		0,5kg/ha		2 kg/ha		3 kg/ha	
	A	B	A	B	A	B	A	B
2-metiltio-4-isopropilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	0	4	-	-	-	-	-	-
2-metiltio-4,6-bis-ciclopropilamino-s-triacina	-	-	0	4	-	-	-	-
2-metiltio-4-metilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	-	-	-	-	0,5	4	-	-
5. 2-metiltio-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	-	-	-	-	-	-	0	4
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza n° 329.277)	0	1	0	0	0	0	0	2,5
2-metiltio-4,6-bis-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza n° 337.019).	-	-	1	4	2	4	1	4



Como puede verse de los resultados experimentales, los nuevos derivados de s-triacina de la fórmula I provocan después de 8 días un 100% de extinción del mijo en concentraciones reducidas, en las que las triacinas herbicidas conocidas, como atracinas, simacina y prometrina no provocarían ningún daño. Los ensayos con concentraciones de aplicación práctica (compárese las tablas 2 y 3) muestran que las s-triacinas según la invención son soportadas por el cultivo de maíz prácticamente sin ningún daño, mientras que la prometrina provoca daños considerables y la atrazina no muestra con estas concentraciones ningún efecto. La Tabla 4 indica claramente que los nuevos herbicidas, en contraposición a la atrazina y la prometrina, pueden utilizarse con muy buenos resultados en las diferentes concentraciones.

2. Efecto herbicida sobre cizaña en aplicaciones después del brote de las plantas

Plantas de prueba: manzanilla, ballico y pastinaca.

La realización del experimento se efectúa como el descrito bajo 1 para el mijo. Las dispersiones de materia activa tienen la misma composición o bien se dispersan en idéntica forma. La apreciación se efectúa asimismo según el 4º índice. En la cabecera de las Tablas 5 y 6 se hallan indicaciones en lo referente a las dosis de aplicación y a los controles realizados después de X días.



TABLA 5

Compuesto	Manzanilla 11 días		Ballico 15 días
	0,2 kg/ha	0,5 kg/ha	0,2 kg/ha
2-metiltio-4-isopropilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	4	3,5	3,5
2-metiltio-4-etilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	4	4	4
5. 2-metiltio-4-butilamino secundario-6-ciclopropilamino-s-triacina	3	4	3,5
2-metiltio-4-(gamma-metoxipropilamino)-6-ciclopropilamino-s-triacina	4,0	4,0	-
2-metiltio-5-metilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	4,0	4,0	4,0
2-metiltio-4,6-bis-ciclopropilamino-s-triacina	4,0	4,0	-
10. 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza n° 329.277) (atrazina)	0	0	2,5
2-cloro-4,6-bis-etilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza n° 329.277) (simazina)	0	0	0
2-metiltio-4,6-bis-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza n° 337.019) (prometrina)	0	0	2



TABLA 6

Compuesto	Pastinaca									
	5 kg/ha		3 kg/ha		2 kg/ha		1 kg/ha		0,5 kg/ha	
	<u>Dias</u>	<u>Dias</u>	<u>Dias</u>	<u>Dias</u>	<u>Dias</u>	<u>Dias</u>	<u>Dias</u>	<u>Dias</u>	<u>Dias</u>	<u>Dias</u>
	11	28	11	28	11	28	11	28	11	28
2-metiltio-4-isopropilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	3,5	4	3,5	4	4	4	4	4	4	4
2-metiltio-4-etilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	-	-	2	4	3	4	2	4	4	4
5. 2-metiltio-4,6-bis-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza n° 337.019) (prometrina)	0,5	3,5	0	0	0	0	0	0	0	0
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina (conocida por la patente suiza n° 329.277) (atrazina).	1,5	3,5	1,5	3,5	0	1,5	0	0	0	0



- De los ensayos precedentes se desprende que las s-triacinas según la invención han eliminado el 100% de la manzanilla y ballico después de pocos días empleando concentraciones reducidas, mientras que éste no es el caso con
5. Los herbicidas conocidos, atrazina, simazina y prometrina utilizados como materias activas de comparación. Incluso aumentando las cantidades por encima de las usualmente utilizadas en la práctica, la atrazina y la prometrina no logran el rendimiento de las nuevas s-triacinas.
10. En la aplicación de 5 kg/ha, la prometrina y la atrazina solo muestran después de 28 días el efecto que se logra con las nuevas triacinas después de 11 días y concentraciones esencialmente menores, con dosis de aplicación más elevadas de 5 kg/ha se dañaron fuertemente las plantas de cultivo, como se mostró antes en el ejemplo del maíz. Las
15. nuevas materias actuan pues de forma extraordinariamente selectiva y son superiores a los herbicidas hasta ahora conocidos de la serie de la triacina.
20. El ejemplo siguiente describe la preparación de las nuevas s-triacinas de la fórmula I. Al final se encuentra una tabla de las 2-alquiltio-4-amino substituido -6-ciclopropilamino-s-triacinas obtenidas de la misma forma utilizando cantidades equimolares de cloro-bis-amino-s-triacinas correspondientes, tiourea y sulfatos dialquílicos correspondientes.
- 25.



Las temperaturas se indican en grados Celsius, los puntos de fusión no están corregidos.

EJEMPLO

10. 5. 10,7 gramos de 2-cloro-4-etilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 61,5 cc de ácido clorhídrico acuoso al 15% y 4 gramos de tiourea se tratan bajo agitación con 66,4 gramos de solución acuosa al 30% de hidróxido sódico y a continuación con 31,5 cc de agua. Esta mezcla se trata luego con 7,9 gramos de sulfato dimetilico y se calienta durante 4 horas a 70° bajo agitación. Tras el enfriado se separa el precipitado obtenido, se lava varias veces con agua y se seca. La 2-metiltilio-4-etilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina tiene, tras recrystalizar en metanol/agua, el punto de fusión de 101-104°.



	Compuesto	Punto de fusión
	2-metiltio-4-metilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	113-117 ^o
5.	2-metiltio-4-isopropilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	114-116 ^o
	2-metiltio-4,6-bis-ciclopropilamino-s-triacina	111-115 ^o
	2-metiltio-4-butilamino secundario-6-ciclopropilamino-s-triacina	73-78 ^o
10.	2-metiltio-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	126-128 ^o
	2-metiltio-4-(beta-metoxi-etilamino)-6-ciclopropilamino-s-triazina	91-94 ^o
15.	2-metiltio-4-(gamma-metoxipropilamino)-6-ciclopropilamino-s-triacina	79-81 ^o
	2-etiltio-4-etilamino-s-ciclopropilamino-s-triacina	63-66 ^o
	2-etiltio-4-isopropilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	81-83 ^o
20.	2-metiltio-4-isopropilamino-6-(1'-metilciclopropilamino)-s-triacina	
	2-metiltio-4-etilamino-6-(1'-metilciclopropilamino)-s-triacina	



	Compuesto	Punto de fusión
	2-etiltio-4-etilamino-6-(1'-metilciclopropilamino)-s-triacina	
	2-metiltio-4-tercibutilamino-6-(1'-metilciclopropilamino)-s-triacina	
5.	2-metiltio-4-[2'-cianoprop-(2')-ilamino]-6-(1"-metilciclopropilamino)-s-triacina	
	2-metiltio-4-[2'-cianoprop-(2')-ilamino]-6-ciclopropilamino-s-triacina	135-136°
	2-etiltio-4-[2'-cianoprop-(2')-ilamino]-6-ciclopropilamino-s-triacina	
10.	2-etiltio-4,6-bis-ciclopropilamino-s-triacina	Punto de ebullición 143-158°/0,0001 Torr
	2-etiltio-4-(1'-metilciclopropilamino)-6-ciclopropilamino-s-triacina	
15.	2-etiltio-4-(gamma-metoxi-n-propilamino)-6-ciclopropilamino-s-triacina	Punto de ebullición 171-174°/0,0001 Torr
	2-metiltio-4-(beta-metoxi-etilamino)-6-ciclopropilamino-s-triacina	
	2-etiltio-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	
20.	2-metiltio-4-isobutilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina	Punto de ebullición 153-156°/0,005 Torr
	2-metiltio-4-isopropilamino-6-(2'-metilciclopropilamino)-s-triacina	aceite



Compuesto	Punto de fusión
2-metiltio-4-[2'-cianoprop-(2')-ilamino]	
-6-ciclopropilamino-s-triacina	
2-metiltio-4-tercibutilamino-6-(2'-metilciclo- propilamino)-s-triacina	
5. 2-metiltio-4-[2'-cianoprop-(2')-ilamino]-6- (2"-metilcilopropilamino)-s-triacina	



La preparación de los agentes herbicidas según la invención tiene lugar en forma de por sí conocida mediante mezcla y molienda de las materias activas de la fórmula general I con vehículos apropiados, eventualmente bajo adición de agentes de dispersión o disolventes inertes frente a las materias activas. Las materias activas pueden presentarse y aplicarse en las siguientes forma de elaboración:

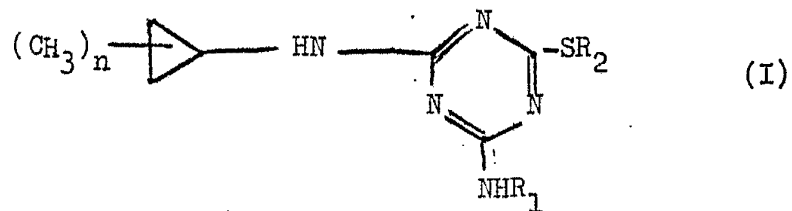
5. forma de elaboración sólida: agentes de dispersión, granulados, granulados de relleno, granulados de impregnación y granulados homogéneos;
10. concentrados de materia activa dispersables en agua: polvo de rociado (wetable powder), pastas, emulsiones;
- formas de elaboración líquida: soluciones.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 4150/68 del 20 de Marzo de 1968.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de s-triacina herbicidas, de la fórmula I,

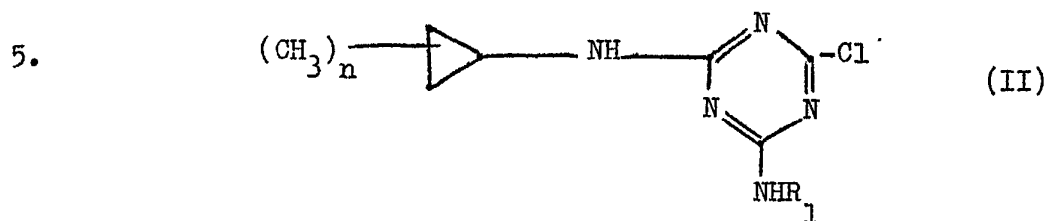


en la que

15. R_1 significa metilo, etilo, isopropilo, ciclopropilo, l-metilciclopropilo, butilo secundario, tercibutilo, isobutilo, beta-metoxi-etilo, gamma-metoxi-n-propilo o l-metil-l-cianoetilo,
 R_2 significa metilo o etilo, y
 n significa 0 ó 1,



caracterizado porque una 2-cloro-s-triacina de la fórmula
II



10. en la que

R₁ y n tienen las significaciones indicadas bajo
la fórmula I

se hace reaccionar con tiourea y sulfato dimetílico o sul-
fato dietílico en presencia de una materia básica.


15. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1,
caracterizado porque la reacción se realiza en presencia
de una base orgánica.

3. Procedimiento para la preparación de
nuevos derivados de s-triacina herbicidas.



Según se describe y reivindica en la presentememoria descriptiva que consta de **22** hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 de Marzo de 1969.


JUAN ISERN
P. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ