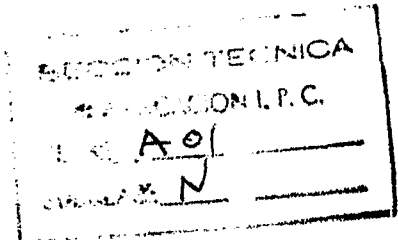




Case 5-2790/2995⁺

364.932



P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2-CLORO-4-TERCI-
BUTILAMINO-6-CICLOPROPILAMINO-S-TRIAFINA", a favor de la
firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza)

= . =



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 2-cloro-4-tercibutil-amino-s-triazina.

Se ha encontrado sorprendentemente que

5. la 2-cloro-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina todavía no descrita hasta el presente es apropiada sin peligro del equilibrio biológico del agua sobresalientemente para combatir malas hierbas acuáticas y en contraposición a las s-triazinas obtenidas hasta ahora conocidas a causa
10. de su tolerancia frente al algodón asimismo para combatir malas hierbas y cizaña en cultivos de algodón, en especial antes de su brote.

15. Este nuevo derivado de triazina destruye solo paulatinamente el desarrollo de las plantas, de forma que la parte de las plantas que se marchitan y rebajan transcurre sin perjudicar el equilibrio de oxígeno del agua y no se influencia desfavorablemente el equilibrio biológico. La nueva materia activa no es tóxica en las concentraciones de utilización práctica de 0,1 a 5 mg por litro para animales de sangre caliente, peces y animales acuáticos. Posee un espectro de acción sumamente amplio y puede utilizarse
20. para combatir malas hierbas acuáticas de clases diferentes, como por ejemplo plantas que emergen, plantas acuáticas



con hojas flotantes, algas y plantas sumergidas, etc. Incluso en las concentraciones más bajas, la nueva materia activa herbicida muestra ya después de pocos días una acción clara.

5. La nueva materia activa es hasta hoy el único herbicida del grupo de las s-triazinas, que en concentraciones elevadas es tolerado por el algodón y asimismo puede utilizarse antes del brote de las plantas.

10. En los últimos años se han conocido una serie de materias activas herbicidas del grupo de las s-triazinas para combatir malas hierbas y cizaña.

15. Solo algunos pocos de los herbicidas obtenibles en el mercado son apropiados asimismo para combatir malas hierbas acuáticas, ya que por una parte son tóxicos por ejemplo para animal s de sangre caliente, peces y/o animales acuáticos, y por otra parte poseen una acción demasiado rápida o demasiado lenta. En una actividad buena y rápida se elimina las malas hierbas, sin embargo se ocasiona por las plantas rápidamente marchitadas una disminución considerable del contenido de oxígeno del agua, así como en aguas con corriente más débil una obstrucción de la circulación. Los herbicidas de acción lenta solo cambian un poco en la práctica las concentraciones de utilización del contenido de oxígeno, sin embargo es insignificante según la experiencia en aguas muertas el tiempo de contacto entre el herbi-
- 20.
- 25.



- cida y la mala hierba por la difusión que se realiza para un combate eficaz. Así el derivado de triazina herbicida frecuentemente utilizado, la 2-cloro-4,6-bis-etilamino-s-triazina (simazina), no satisface las exigencias de la práctica en una extensión total ya que su acción se realiza lentamente. Solo se desarrolla en concentraciones elevadas una buena acción y existe peligro para el equilibrio biológico del agua. Además ninguna de las triazinas conocidas es el agente ideal para exterminar malas hierbas en cultivos de algodón. Los ensayos han mostrado que las malas hierbas pueden aniquilarse totalmente si se perjudica bajo las condiciones a mantener para ello asimismo los cultivos de algodón. Tales materias activas de s-triazina se disponen sobre el campo en general solamente después del brote de las plantas de cultivo. De los herbicidas hasta ahora conocidos de las clases de materia diferentes no se conoce todavía ninguna materia activa que pueda utilizarse en cultivos de algodón asimismo antes del brote de las plantas de cultivo para combatir malas hierbas en general y ampliamente. Algunos derivados de urea se recomiendan como tales, sin embargo poseen una zona de acción insuficiente:

A causa de las ventajas técnicas y económicas los herbicidas pueden aplicarse asimismo antes del brote de las plantas de cultivo. Así las materias activas se utilizan de forma que las malas hierbas y cizaña ya se



aniquilan en la germinación lográndose un desarrollo sin obstáculos de la planta de cultivo, y con ello un rendimiento de la cosecha más elevado y evitándose pérdidas irreversibles en plantas de cultivo, que se pueden presentar en el tratamiento después del brote.

- 5.
- La nueva 2-cloro-4-tercibutilamino-5-ciclopropilamino-s-triazina se prepara según la invención al hacer reaccionar o 4-tercibutilamino-2,6-dicloro-s-triazina con ciclopropilamina o la 6-ciclopropilamino-2,4-dicloro-s-triazina con tercibutilamina en presencia de un agente ligador de ácido como una base inorgánica. Como agente ligador de ácido puede utilizarse asimismo un exceso de la amina utilizada. Es ventajoso realizar la reacción en presencia de un disolvente o diluyente inerte frente a los participantes en la reacción. Como tales pueden entrar en consideración por ejemplo hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos halogenados, hidrocarburos alifáticos, etc. Como base orgánica se utiliza de preferencia un hidróxido de metal alcalino, como hidróxido sódico. La temperatura reaccional se encuentra entre 15 y 40°C, de preferencia entre 20 y 30°C.
- 10.
- 15.
- 20.

La utilización del nuevo derivado triazínico herbicida es eficaz para combatir malas hierbas acuáticas,



- de preferencia en forma de dispersiones (suspensión y emulsión), que se obtienen a partir de concentrados de materia activa, como polvos de rociado y concentrados de emulsión mediante dilución con agua. Estas dispersiones pueden o cederse al agua o rociarse sobre las plantas emergidas. Los concentrados de aplicación comprenden en general según el tipo de planta a eliminar, es decir para malas hierbas acuáticas sumergidas, plantas flotantes y algas entre 0,1 y 5 mg por litro de agua, para plantas emergidas entre 0,5 y 4 kg por hectárea de superficie de agua.
- 5.
- 10.

Los agentes herbicidas según la invención se aplican para combatir malas hierbas en cultivos de algodón, en concentraciones, que se encuentran entre 0,25 y 2,0 kg de materia activa por hectárea, de preferencia entre 0,5 kg y 1,5 kg por hectárea. Mediante la aplicación de tales agentes pueden aniquilarse en los cultivos de algodón las malas hierbas de tipo herbáceo y dicotiledoneas usuales.

15.

Para combatir malas hierbas en cultivos de algodón los agentes utilizables según la invención, que contienen como materia activa 2-cloro-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, pueden asimismo mostrar como vehículos y agentes de distribución en los agentes para combatir malas hierbas, aditivos usuales. Para ampliar el espectro de acción puede mezclarse a estos agentes todavía dosis escasas de otros herbicidas, que no dañen el algodón.

20.

25.



Los ensayos siguientes muestran la acción en malas hierbas acuáticas del compuesto según la invención en comparación a los herbicidas conocidos de la serie de las s-triazinas:

5. 2-cloro-4,6-bis-etilamino-s-triazinas (simazina),
 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina
 (atrazina), y
 2-cloro-4,6-bis-isopropilamino-s-triazina (propazina).

10. Para verificar la actividad herbicida frente a
malas hierbas acuáticas se utilizan los siguientes organismos de ensayo:

Plantas sumergidas: 1) *Sagittaris subulata*

2) *Heleocharis acicularis*

3) *Hydrophila polysperma*

15. 4) *Myriophyllum brasiliense*

Plantas flotantes: 5) *Spirodela*

6) *Salvinia*

7) Algas verdes.

20. Las plantas de ensayo sumergidas 1) a 4) se
plantan cada una con arena de cuarzo en macetas usuales,
y éstas se disponen en una cubeta de plexiglas de 10 litros
de capacidad, que está llena de agua potable (dureza ale-
mana 10). Las plantas se mantienen a temperatura ambiente,
luz diurna y adicionalmente luz artificial (aproximadamente
1200 Lux durante 12 horas diarias).



Las sustancias activas se adicionan al agua como dispersión (emulsión o suspensión) en las concentraciones siguientes: 0,5; 0,25 y 0,1 mg de materia activa por litro de agua. La valoración se efectúa según el 10º índice en el día 7º, 21º y 28º.

5.

0 = todas las plantas destruidas, 10 = plantas sin danar como controles, 1 a 9 fases intermedias del perjuicio.

TABLA I

Materia activa	1. Sanittaria			2. Heliocharis		3. Hydrochila				4. Myriophyllum					
	28 dias			28 dias		21 dias		28 dias		7 dias		21 dias		28 dias	
	0,5	0,25	0,1	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25	0,25	0,1	0,25	0,1	0,25	0,1
2-cloro-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina	1	5	8	4	6	0	3	0	2	4	8	0	0	0	0
2-cloro-4,6-bis-etilamino-s-triazina (simazina)	10	10	10	10	6	10	10	10	10	10	10	10	7	10	7
2-cloro-4-etilamino-6-iso-propilamino-s-triazina (atrazina)	10	9	10	5	10	9	8	9	9	10	9	7	7	7	5
2-cloro-4,6-bis-isopropilamino-s-triazina (ppopacina)	8	8	8	10	10	8	10	8	10	10	10	10	10	10	10



En los ensayos siguientes se utilizan como plantas de ensayo, plantas flotantes y algas en cubetas de plexiglas llenadas de agua potable con dosis dosificadas, es decir: algas correspondiendo a 1-2 mg de peso seco sobre 100 cc de agua, spirodela en total de 50 a 100 plantas, Salvinia de 4 a 10 plantas. Las plantas se mantienen a temperatura ambiente, luz diurna y adicionalmente luz artificial (aproximadamente 1200 lux durante 12 horas diarias).

5.

Las materias activas se adicionan como dispersión (suspensión o emulsión) en las concentraciones indicadas en la Tabla (mg por litro de agua). Los controles se efectuan en el 7º, 21 y 28 días y la valoración mediante el 10º índice (0 = todas las plantas o bien algas muertas, 10 = plantas o bien algas sin dañar).

10.



TABLA II

Materia activa	Spirodela									Salvinia					
	7 dias		21 dias			28 dias				21 dias			28 dias		
	0,5	0,1	0,5	0,25	0,1	0,5	0,25	0,1	0,5	0,25	0,1	0,5	0,25	0,1	
2-cloro-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina	2	6	1	1	2	1	1	2	2	1	3	1	0	1	
2-cloro-4,6-bis-etilamino-s-triazina (simazina)	8	9	5	9	9	7	9	9	7	8	9	7	8	9	
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina (atrazina)	8	9	5	7	8	3	5	8	4	8	10	2	5	10	
2-cloro-4,6-bis-isopropilamino-s-triazina (propazina)	3	10	2	9	10	1	9	10	6	5	10	6	5	9	

TABLA III

Algas

Materias activa	7 dias		21 dias			28 dias		
	0,5	0,25	0,5	0,25	0,1	0,5	0,25	0,1
2-cloro-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina	1	3	0	0	0	0	0	0
2-cloro-4,6-bis-etilamino-s-triazina (simazina)	4	4	4	4	4	0	5	3
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina (atrazina)	-	-	3	4	4	0	1	3
2-cloro-4,6-bis-isopropilamino-s-triazina (propazina)	-	-	2	7	6	2	7	6



En el ensayo siguiente se disponen plantas
Salvinia (2 x 4 pares de hojas) en una cubeta cristalizada
llenada de 250 cc de solución nutritiva y se mantiene a
temperatura ambiente, luz diurna y adicionalmente luz arti-
ficial (aproximadamente 1200 Lux durante 12 horas diarias).

5.

La materia activa se rocía directamente como
dispersión (emulsión o suspensión) sobre las hojas.

Concentración: correspondiendo a 1 kg, 2,5 kg,
5 kg por hectárea de superficie de agua. Los controles se
efectúan después de 6 y 12 días y el resultado se valora

10.

según el 10º índice.

TABLA IV

Salvinia

Materia activa	6 días			12 días		
	5	2,5	1	5	2,5	1
2-cloro-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina	1	5	8	0	1	4
2-cloro-4,6-bis-etilamino-s-triazina (sinazina)	9	8	9	8	7	9
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina (atrazina)	9	10	10	4	8	9
2-cloro-4,6-bis-isopropilamino-s-triazina (propazina).	9	9	10	9	9	10



- Como muestran los ensayos precedentes, la s-triazina según la invención posee frente a las plantas sumergidas (Tabla I), plantas flotantes (Tabla II) y algas (Tabla III) en aplicaciones en el agua ya en concentraciones más bajas después de pocos días una acción más clara que las materias activas de concentración conocidas en las concentraciones más elevadas. Los herbicidas conocidos no originan en estos ensayos después de 28 días ningún daño en las malas hierbas acuáticas o solamente escaso. La relación de destrucción de la nueva materia activa alcanza dentro del término de pocas semanas el máximo y la destrucción se verifica en la masa necesaria para mantener el equilibrio de oxígeno del agua.
- 5.
- 10.

- El ensayo siguiente se utiliza para mostrar la acción herbicida selectiva de la materia activa según la invención sobre el algodón en comparación con los compuestos conocidos como herbicidas, 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina y 2-cloro-4-etilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina.
- 15.

- La superficie de la tierra estéril húmeda se rocía con dispersión de materia activa. Luego se siembra el algodón y se mantiene a 20-24° C y 70% de humedad del aire relativa bajo luz diurna.
- 20.

La valoración del ensayo se efectúa después de 26 días.



La valoración se efectúa según el 10º índice:

10 = Plantas sin destruir = controles

0 = Plantas destruidas

1 - 9 = Fases intermedias de la destrucción.

5. Cada una de las dosis de aplicación (g/ha), en las que se aplican las materias activas y los datos sobre los controles (en días) se encuentran en la cabecera de la Tabla. Las dispersiones de materia activa tienen la composición siguiente: 25 partes de materia activa, 8,5 partes de sal cálcica de ácido lignosulfónico, 1,5 partes de agente adhesivo (1:1 polivinilpirrolidona: creta de champaña), 32 partes de caolín, 33 partes de creta de champaña, dispersado en una dosis de agua que corresponde a 1000 litros por hectárea
- 10.

TABLA V

15.	Compuesto	Dosis de aplicación en kg/ha Controles después de 26 días			
		0,5	1,0	2,0	4,0
	2-cloro-4-tercibutilamino-5-ciclopropilamino-s-triazina (según la invención)	10	10	10	9
20.	2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina (conocida por la patente suiza nº 329.777)	7	6	0	0
	2-cloro-4-etilamino-6-ciclopropilamono-s-triazina (conocida por la patente beka nº 714.891)	4	3	0	0



En este ensayo se disponen y tratan luego todavía las siguientes malas hierbas y cizaña en igual forma: Ballico, Alopecurus myosuroides, Agrostis spica-venti, Poa trivialis, Panicum italicum, Sinapis alba, Gallium

5. aparine. La 2-cloro-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina elimina asimismo casi totalmente como los dos derivados s-triazínicos conocidos, ya en dosis de aplicación de 0,25 kg/ha estas malas hierbas.

10. Como resulta de la tabla V, las plantas de algodón en la utilización de las concentraciones de materia activa prácticas de 0,5 a 2 kg por hectárea permanecen totalmente sin dañar. Una sobredosificación de la materia activa fácilmente posible en la práctica se adiciona a las plantas sin dañarlas. En comparación, las plantas ya se dañan fuertemente o se aniquilan inclusive mediante los herbicidas conocidos
15. utilizados en estas zonas de concentración práctica.

El ejemplo siguiente aclara la preparación del nuevo compuesto. Las temperaturas se indican en grados Celsius.



EJEMPLO

- A una solución de 11 gramos de 4-tercibutilamino-2,6-dicloro-s-triazina en 150 cc de benceno se adiciona en forma de gotas una solución de 2,85 gramos de ciclopropilamina en 10 cc de benceno. La mezcla reaccional se calienta a 35°. Tras finalizar la reacción se adiciona a la mezcla 2 gramos de hidróxido sódico, disuelto en 50 cc de agua y a continuación se agita durante 2 horas. El precipitado separado se filtra, se lava con agua y se seca. La 2-tercibutilamino-4-cloro-6-ciclopropilamino-s-triazina recristalizada en ciclohexano, tiene el punto de fusión de 152-154°.
- 5.
- 10.

- Si se utiliza en lugar de 4-tercibutilamino-2,6-dicloro-s-triazina como material de partida, 10,25 gramos de 2,4-dicloro-6-ciclopropilamino-s-triazina (punto de fusión 100-101°) y se hace reaccionar a ésta como se ha descrito anteriormente con 3,65 gramos de tercibutilamina se obtiene asimismo 2-cloro-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina con el punto de fusión de 152-154°.
- 15.

- La preparación de los concentrados de materia activa herbicida se efectúa en forma de por sí conocida mediante mezcla y molienda íntima de la materia activa con vehículos apropiados, bajo adición de agentes de dispersión o disolventes inertes frente a la materia activa. La materia
- 20.



activa puede presentarse y utilizarse en las siguientes formas de elaboración:

Concentrados de materia activa dispersables en agua:
polvo de rociado (wetttable powder), pastas, emulsiones;

5. formas de elaboración líquidas: soluciones, aerosoles;

formas de elaboración sólidas: agentes de espolvoreo
y granulados.



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 nº 4147/68 del 20.3.68.

5. 1. Procedimiento para la preparación de 2-cloro-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina, caracterizado porque se hace reaccionar o 4-tercibutilamino-2,6-dicloro-s-triacina con ciclopropilamina o 6-ciclopropilamino-2,4-dicloro-s-triacina con tercibutilamina en presencia de un agente ligador de ácido.

10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de bases inorgánicas en calidad de agentes ligadores de ácido.

15. 3. Procedimiento para la preparación de 2-cloro-4-tercibutilamino-6-ciclopropilamino-s-triacina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 de Marzo de 1969

p.a.

JUAN M. ISERIN

P. B.

Firmado: JUAN M. ISERIN