

Case 5a-2821+D

SECRET	COA
CLASE C-07	A-01
SUBCLASE D	N



PATENTE
DE
INVENCION

366822

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS AGENTES HERBICIDAS", a favor de la firma suiza AGRIPAT S.A., residente en BASILEA (Suiza).

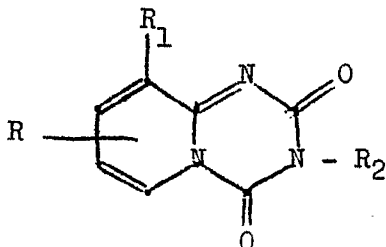
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos agentes herbicidas, que contienen como materias activas pirido[1,2-a]-2-triazin-dionas así como un procedimiento para combatir malas hierbas y cizaña bajo utilización de las nuevas materias activas o de los agentes que las contienen.

Las nuevas pirido[1,2-a]-s-triazin-dionas corresponden a la fórmula I:

10.

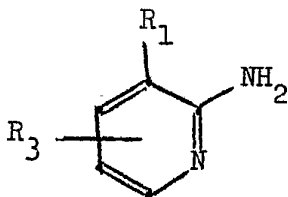


(I)



- 1-metil-ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, biciclohexilo, bicicloheptilo, biciclooctilo, triciclononilo, tetraciclononilo. Los radicales alquílicos como partes de substituyentes, por ejemplo alcoxialquilo, muestran cada uno de 1 a 3 átomos de carbono. Bajo halógeno es de comprender para R_1 y R_3 , fluor, cloro o bromo.

- Las nuevas pirido[1,2-a]-s-triazin-dionas de la fórmula I pueden prepararse al hacer reaccionar un mol de una 2-aminopiridina de la fórmula II



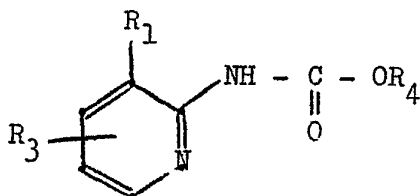
(II)

15. con 3 moles de un isocianato de la fórmula III



o un mol de un éster de ácido piridilcarbámico de la fórmula IV

20.



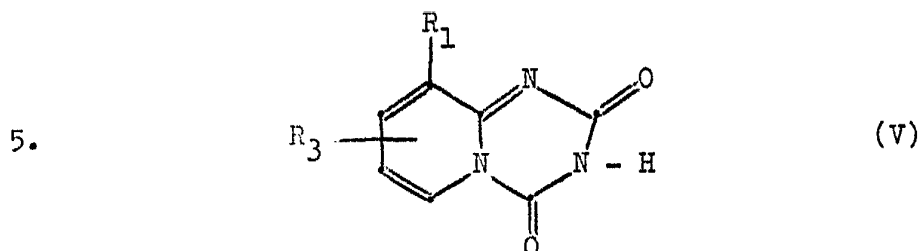
(IV)

en la que

25. R_4 significa alquilo inferior,



con dos moles de un isocianato de la fórmula III,
o una pirido[1,2-a]-s-triazin-diona de la fórmula V

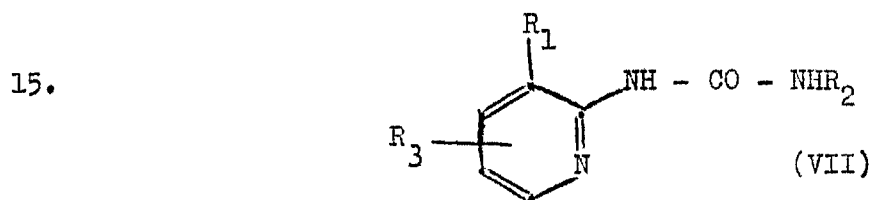


con una base fuerte y un compuesto de la fórmula VI,



en la que

X significa halógeno o un grupo alquilsulfoniloxi,
o una N-piridil-urea de la fórmula VII



en la que

20. R_1, R_2 y R_3 tienen las significaciones indicadas bajo
la fórmula I

con el cloruro o un éster del ácido clorofórmico.

Las nuevas pirido[1,2-a]-s-triazin-dionas de la
fórmula I poseen propiedades herbicidas características
y pueden utilizarse para combatir malas hierbas y cizaña



- monocotiledoneas y dicotiledoneas. En concentraciones por encima de 6 kg/ha las materias activas según la invención actúan como herbicidas totales, en concentraciones por debajo de 6 kg/ha como herbicidas selectivos. Con las nuevas materias activas se cubren malas hierbas difícilmente combatibles, así como aquellas con raíces profundas, por ejemplo gramíneas, leguminosas y umbelíferas. La aplicación de las materias activas puede efectuarse con efecto igualmente bueno no solo antes del brote (preemergencia) sino también después del brote (postemergencia) de las plantas.
5. Para combatir malas hierbas y cizañas son ventajosas aquellas pirido[1,2-a]-s-triazin-dionas de la fórmula I, en las que R_1 significa hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 5 átomos de carbono, R_2 significa alquilo ramificado con 3 a 8 átomos de carbono o cicloalquilo con 3 a 9 átomos de carbono y R_3 significa hidrógeno, especialmente aquellas, en las que R_2 representa un radical alquílico ramificado, enlazado sobre el carbono ramificado en el anillo triazínico como por ejemplo isopropilo, butilo secundario, tercibutilo, pentilo secundario, tercipentilo, etc., así como un radical cicloalquílico.
10. Tales materias activas son selectivas y pueden utilizarse para combatir cizañas de campos de labor, por ejemplo para combatir mijo (*Panicum* sp.), mostaza (*Sinapis* sp.), quenopodios (*Chenopodiaceae*), espiguilla (*Poa annua*), cola de zorra (*Alopecurus agrestis*), manzanilla (*Matricaria*),
- 15.
- 20.
- 25.



chirivía (pastinaca sativa), sin dañar las plantas útiles, como cereales, maíz, tubérculos, plantas oleaginosas, hortalizas, algodón, sorgo, soja y alfalfa, antes o después del brote.

5. Para la preparación de los agentes herbicidas se mezcla las materias activas con vehículos y/o agentes de distribución apropiados. Para la ampliación del espectro de acción de los derivados de triazina según la invención puede mezclarse a estos agentes todavía otros herbicidas, por ejemplo herbicidas de las series de la triazina, como halógeno-diamino-s-triazinas, alcoxi- y alquiltio-dimiano-s-triazinas, triazoles, diazinas, como uracilos, ácidos carboxílicos alifáticos y ácidos halogenocarboxílicos, ácidos benzoicos halogenados y ácidos fenilacéticos, ácidos ariloxialcan-carboxílicos, hidracidas, amidas, nitrilos, ésteres de tales ácidos carboxílicos, ésteres de ácido carbámico y de ácido tiocarbámico, ureas, etc.
- 10.
- 15.

Representantes de tales materias activas herbicidas mezclables son por ejemplo, los compuestos siguientes:

20. 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina,
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina,
2-cloro-4,6-bis-(metoxipropilamino)-s-triazina,
2-metoxi-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina,
25. 2-dietilamino-4-isopropilacetamido-6-metoxi-s-triazina,



- 2-isopropilamino-4-metoxipropilamino-6-metilmercapto-s-triazina,
2-metilmercapto-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina,
2-metilmercapto-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina,
5. 2-metilmercapto-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina,
2-metoxi-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina,
2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina,
2-cloro-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina,
5-bromo-3-butilo secundario-o-metil-uracilo,
10. 3-ciclohexil-5,6-trimetilenuracilo,
5-amino-5-cloro-1-fenil-piridazona-(6),
3,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahidroporodazina,
dinitro-butilfenol secundario y sus sales,
pentaclorofenol y sus sales,
15. ácido tricloroacético y sus sales,
ácido 2,2-dicloropropiónico y sus sales,
amida del ácido 2-cloro-N,N-dialilacético,
hidracida de ácido maléico,
ácido 2,3,6-triclorobenzoico y sus sales,
20. ácido 2,3,5,6-tetraclorobenzoico y sus sales,
ácido 2-metoxi-3,5,6-triclorobenzoico y sus sales,
ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico y sus sales,
ácido 3-amino-2,5-diclorobenzoico y sus sales,
ácido 3-nitro-2,5-diclorobenzoico y sus sales,
25. ácido 2-metil-3,6-diclorobenzoico y sus sales,



- 2,6-diclorobenzonitrilo,
2,6-dicloro-tiobenzamida,
ácido 2,3,6-triclorofenilacético y sus sales,
ácido 2,4-diclorofenoxiacético y sus sales,
5. ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético y sus sales y ésteres,
ácido (2-metil-4-clorofenoxi)-acético y sus sales y ésteres,
res,
ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-propiónico y sus sales y ésteres,
10. 2,2-dicloropropionato 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-etílico,
ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)-butírico y sus sales y ésteres,
ácido 4-(2-metil-4-clorofenoxi)-butírico y sus sales y ésteres,
2,3,6-triclorobenciloxipropanol,
15. ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico,
N'-ciclooctil-N,N-dimetilurea,
3-fenil-1,1-dimetilurea,
3-(4'-clorofenil)-1,1-dimetilurea,
3-(3'-trifluorometilfenil)-1,1-dimetilurea,
20. 3-(3',4'-diclorofenil)-1,1-dimetilurea,
3-(3',4'-diclorofenil)-1,n-butil-1-metilurea,
3-(3',4'-diclorofenil)-1,1-dietilurea,
3-(3',4'-diclorofenil)-1,1,3-trimetilurea
3-(4'-clorofenil)-1-metoxi-1-metilurea,
25. 3-(3',4'-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea,



- 3-(4'-bromofenil)-1-metoxi-1-metil-urea,
3-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetilurea,
3-(4'-clorofenoxi-fenil)-1,1-dimetilurea,
éster del ácido N,N-di-(n-propil)-S-etil-tiolcarbámico,
5. éster del ácido N,N-di-(n-propil)-S-n-propil-tiolcarbámico,
éster del ácido N-etil-N-(n-butil)-S-n-propil-tiocarbámico,
éster del ácido N-fenil-O-isopropil-carbámico,
éster del ácido N-(m-clorofenil)-O-isopropil-carbámico,
éster del ácido N-(m-clorofenil)-O-4-cloro-butin-(2)-il-
10. carbámico,
éster del ácido N-(3',4'-diclorofenil)-O-metilcarbámico.

Los ejemplos siguientes aclaran el procedimiento para la preparación de los nuevos compuestos de la fórmula IV que pueden utilizarse para la preparación de agentes según la invención. Mientras no se indique lo contrario, las temperaturas se indican en grados Celsius.

- 15.

EJEMPLO 1

- Una solución de 10,8 gramos (0,1 mol) de 2-amino-3-metil-piridina y 41,5 gramos (0,35 moles) de isocianato ciclohexílico en 150 cc de piridina absoluta se calienta a
20. reflujo durante 16 horas. Tras el evaporado de la solución en vacío se enjuaga el residuo con éter sobre el nuche. Para separar la 1,3-diciclohexil-urea precipitada como pro-



- ducto intermedio se extrae la torta del nuche con cloruro metilénico y lo filtrado se filtra todavía durante una columna de 100 gramos de óxido de aluminio (act. I). Mediante evaporados de la solución y recristalización del residuo
5. en cloruro metilénico-éter de petróleo se obtiene 19,3 gramos (74,5%) de 3-ciclohexil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona; punto de fusión 179-180°.

EJEMPLO 2

- 8,3 gramos (0,05 mol) de 2-etoxicarbonilamino-
10. -piridina se tratan en 75 cc de piridina absoluta con 9,4 gramos (0,11 mol) de isocianato isopropílico. La mezcla se hierve a reflujo durante la noche. Tras el evaporado de la piridina en vacío se trata el residuo con éter y se filtra por succión. El producto bruto se
15. purifica mediante disolución en cloruro metilénico, filtración de la solución mediante óxido de aluminio (actividad I) y recristalización del residuo de la evaporación en cloroformo-éter. Así se obtiene 4,0 gramos (39%) de 3-isopropil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona, de
20. punto de fusión 181-182°.



EJEMPLO 3

- 1,95 gramos (0,04 mol) de una dispersión en aceite de hidruro sódico al 50% adquirible se suspende con éter absoluto. El éter se decanta y se descompone mediante 40 cc de dimetilformamida absoluta. A esta suspensión se adiciona 6,5 gramos (0,04 mol) de 2 H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona en 40 cc de dimetilformamida y la mezcla se agita durante $\frac{1}{2}$ hora. Luego se adiciona 7,4 gramos (0,04 mol) de yoduro isobutílico y la mezcla se calienta durante 3 horas a 80°. La solución parda clara, se concentra en vacío, el residuo se trata con agua y se filtra. Para la purificación, se disuelve el producto bruto en cloruro metilénico, se filtra por óxido de aluminio (actividad I) y el residuo de la evaporación recristaliza en cloruro metilénico-éter. El rendimiento asciende a 3,3 gramos (37,5%) de 3-isobutil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona, punto de fusión 188-190°.

EJEMPLO 4

- Una solución de 8,15 gramos (0,05 mol) de 2H-pirido [1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona en 27,5 cc de lejía de sosa 2N se trata a 15° con 6,95 gramos (0,055 mol) de sulfato dimetílico y se agita durante 2 horas a temperatura am-



- biente. El producto bruto obtenido mediante separación y concentrado del agua madre se puede purificar mediante sublimación a 200° (0,08 Torr). Rendimiento: 5,5 gramos (63%) de 3-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona, punto de fusión 251-252°.
- 5.

EJEMPLO 5

- Una solución de 5,8 gramos (0,025 mol) de N-3-metil-piridil-(2)-N'-ciclohexil-urea en 50 cc de tolueno absoluto se adiciona a gotas bajo agitación y refrigeración con agua helada a la solución de 5,0 gramos (0,05 mol) de fosgeno en 50 cc de tolueno absoluto. La suspensión originada se calienta a continuación bajo agitación y durante 2 horas bajo paso simultáneo de una débil corriente de fosgeno. Tras el enfriado a temperatura ambiente se filtra el precipitado formado, se suspende en 200 cc de agua y la suspensión se neutraliza con amoniaco concentrado. El precipitado se filtra y seca. Se obtienen 5,85 gramos (90%) de 3-ciclohexil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona de punto de fusión 179-180°.
- 10.
- 15.



EJEMPLO 6

- 5,5 gramos (0,023 mol) de N-3-metilpiridil-(2)-N'-ciclohexil-urea suspendidos en 100 cc de tolueno absoluto, se calientan a reflujo durante 15 horas con 25,3 gramos
5. (0,23 mol) de éster etílico del ácido clorofórmico. La solución se concentra en el evaporador rotativo y el aceite que permanece se deja cristalizar. El residuo cristalino recrystaliza en benceno-éter de petróleo. Se obtiene 3,1 gramos (52,3%) de 3-ciclohexil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona de punto de fusión 179-180°.
- 10.

La 2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona utilizada para los ejemplos 3 y 4 como material de partida se prepara como sigue:

- a) A la solución de 47 gramos (0,5 mol) de 2-aminopiridina
15. en 500 cc de cloroformo se puede adicionar a gotas a 10-15° y bajo agitación, 57,5 gramos (0,5 mol) de carboetoxiisocianato. La mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente, con lo cual precipitan cristales incoloros. El precipitado se separa.
20. Mediante recrystalización del producto bruto y del residuo de la evaporación de lo filtrado en 400 cc de etanol se obtiene 88,4 gramos (85%) de éster etílico del ácido 3-piridil-(2')-alofánico de punto de fusión 142-144°.



- b) La solución de 52,3 gramos (0,25 mol) de éster etílico del ácido 3-piridil-(2')-alofánico en 275 cc de lejía de sosa l-n se agita durante 15 minutos a 60°. Tras el enfriado a temperatura ambiente se acidula con 20 cc de ácido acético glacial, el precipitado incoloro se separa y se enjuaga con un poco de agua fría. La 2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona así obtenida (37,1 gramos = 91%) es lo suficiente pura para las ulteriores reacciones. Un preparado de análisis purificado mediante recristalización en agua muestra a 213-216° un punto de transformación.
- 5.
- 10.
- Para la preparación de la N-3-metilpiridil-(2)-N'-ciclohexil-urea utilizada en los ejemplos 5 y 6 como material de partida se hace reaccionar como se indica anteriormente bajo a), en lugar de 57,5 gramos de carboetoxiisocianato, 62,5 gramos (0,5 mol) de ciclohexilisocianato.
- 15.
- En forma análoga a como se describe en los ejemplos 1 a 6 se preparan todavía las siguientes materias activas de la fórmula general I, que pueden asimismo utilizarse para la preparación de los agentes según la invención.
- 20.



T A B L A I

	Compuesto	Punto de fusión
	3-etil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	203 ^o
	3-n-propil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4-(3H)-diona	189 ^o
	3-(2'-metoxi-etil)-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	160 - 162 ^o
	3-isopropil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	166 - 168 ^o
5.	3-alil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	191 ^o
	3-n-butil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	164 - 166 ^o
	3-isopentil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	148 - 150 ^o
	3-n-hexil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	161 - 163 ^o
	3-n-heptil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	152 - 154 ^o
10.	3-n-octil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	159 - 161 ^o
	3-ciclohexil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	165 - 167 ^o
	3-ciclohexil-7-cloro-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	175 - 176,5 ^o
	3-ciclohexil-7,9-dicloro-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	213 - 215 ^o
	3-ciclohexil-7-bromo-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	187 - 188 ^o
15.	3-ciclohexil-8-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	228 - 230 ^o
	3-[octahidro-1',2',4'-meteno-pentalenil-(5')]-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	169,5 - 171 ^o
	3-[octahidro-1',2',4'-meteno-pentalenil-(5')]-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	125 - 128 ^o
	3-ciclooctil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	138 - 140 ^o



	Compuesto	Punto de fusión
	3-ciclooctil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	135 - 137 ^o
	3-ciclopropil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	207 - 209 ^o
	3-butilo secundario-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-ciclopentil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	218 - 219 ^o
5.	3-isopropil-9-metoxi-2H-pirido-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-butilo secundario-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	102 - 103 ^o
	3-ciclopentil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	170 - 172 ^o
	3-isopropil-9-etil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	145 - 150 ^o
	3-ciclohexil-9-etil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	168 - 171 ^o
10.	3-(1',3'-dimetilbutil)-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	97 - 99 ^o
	3-(1',3'-dimetilbutil)-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	93 - 95 ^o
	3-ciclopropil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	174 - 176 ^o
	3-isopropil-7-nitro-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	191 - 194 ^o
15.	3-isopropil-9-nitro-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-ciclohexil-9-trifluorometil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-isopropil-9-n-pentil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	



	Compuesto	Punto de fusión
	3-isopropil-9-n-butoxi-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-etoxipropil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-(2'-cloroetil)-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
5.	3-ciclohexil-7-metoxi-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-ciclooctil-7-trifluormetil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-propinil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-biciclo[4,1,0]heptil-(7')-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
10.	3-biciclo[4,1,0]heptil-(7')-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-biciclo[3,1,0]hexil-(6')-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	
	3-biciclo[3,1,0]hexil-(6')-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona	



La preparación de los agentes herbicidas según la invención se efectúa en forma de por sí conocida mediante mezcla y molido íntimo de las materias activas de la fórmula general I con vehículos apropiados, eventualmente

5. bajo adición de agentes de dispersión o disolventes inertes frente a la materias activas. Las materias activas pueden utilizarse como agentes de espolvoreo, agentes de esparcido en seco, granulados, granulados de recubrimiento, granulados de impregnación, granulados homogéneos, polvos de rociado
10. (wetable powder), pastas, emulsiones, soluciones o aerosoles.

Para la preparación de formas de elaboración sólidas (agentes en polvo, agentes de dispersión, granulados) se mezcla las materias activas con vehículos sólidos. La gra-

15. nulación de la materia de vehículo asciende para los agentes en polvo convenientemente hasta aproximadamente 0,1 mm, para los agentes de dispersión desde aproximadamente 0,075 a 0,2 mm y para los granulados de 0,2 mm o más. Las concentraciones de materia activa en las formas de elaboración sólidas ascien-
20. den en general de 0,5 a 80%. A estas mezclas se puede adicionar además de las materias activas, aditivos de estabilización y/o materias no ionógenas, anionactivas o cationactivas, que mejoran por ejemplo la adherabilidad de las materias activas sobre las plantas y partes de plantas (agentes de adherencia y aglutinantes) y/o garantizan una mejor humectabi-
- 25.



lidad (humectantes) así como dispersabilidad (dispersantes).

- En los concentrados de materia activa dispersables en agua, polvos de rociado (wetable powder), pastas y concentrados de emulsión, los agentes muestran que pueden diluirse con agua en cualquier concentración deseada. Constan de materia activa, vehículos, eventualmente aditivos estabilizantes para la materia activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos
5. agentes asciende de 5 a 80%. Los polvos de rociado (wetable powder) y pastas se obtienen al mezclar y moler en dispositivos apropiados hasta la homogeneidad, las materias activas con dispersantes y vehículos en forma de polvo. En muchos casos, es ventajoso utilizar mezclas de vehículos
10. diferentes. Como antiespumantes pueden entrar en consideración por ejemplo las siliconas, etc. Las materias activas se mezclan, muelen, tamizan y pasan con los aditivos arriba relacionados, de forma que en los polvos de rociado las partículas de materia activa no rebasen en
15. grosor de 0,02-0,04 y en las pastas de 0,003 mm. Para la preparación de concentrados de emulsión y pastas se utilizan dispersantes, disolventes orgánicos y agua. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes frente a las materias activas y no fácilmente infla-
20. mables.
- 25.



Además pueden utilizarse los agentes según la invención en forma de soluciones, para ello se disuelve la materia activa o bien se disuelven varias materias activas de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. Las soluciones pueden con-

5. tener las materias activas en una zona de concentración de 1-20%.

A los agentes descritos según la invención se pueden mezclar otros agentes o materias activas biocidas.

10. Así los nuevos agentes pueden contener además de los compuestos citados de la fórmula general I y otros herbicidas, por ejemplo insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacterisotáticos o nematocidas para ampliar el espectro de acción. Los agentes según la invención pueden

15. además contener todavía abonos, microelementos, etc.

Granulados

Para la preparación de un granulado al 5% se utilizan las materias siguientes:

20. 5 partes de 3-ciclohexil-8-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona,
0,25 " de epíclorhidrina,
0,25 " de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
3,50 " de poliglicol ("Carbowax"),
25. 91 " de caolín (grosor 0,3-0,8 mm).



La sustancia activa se mezcla con epiclorhidrina y se disuelve con 6 partes de acetona, después de lo cual se adiciona poliglicol y éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre caolín y a continuación la acetona se evapora en vacío.

5.

Polvo de rociado

Para la preparación de un polvo de rociado

a) al 50%, b) al 25% y c) al 10% se utiliza los componentes siguientes:

10. a) 50 partes de 3-ciclohexil-8-metil-2H-pirido
[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona,
5 " de sulfonato dibutilnaftílico de sodio,
3 " de condensado de ácido naftalinsulfónico
-ácido fenolsulfónico-formaldehido
3:2:1
15. 20 " de caolín,
22 " de creta de champaña;
- b) 25 partes de 3-isopropil-2H-pirido[1,2-a]-s-
triazin-2,4-(3H)-diona,
20. 5 " de sal sódica de taururo oleilmetílico
2,5 " de condensado de ácido naftalinsulfónico-
-formaldehido
0,5 " de celulosa carboximetilica,
5 " de silicato neutro de potasio y aluminio
25. 62 " de caolín;



- c) 10 partes de 3-isobutil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-
2,4(3H)-diona,
3 " de mezcla de sales sódicas de sul-
fatos de alcohol graso saturados,
5. 5 " de condensado de ácido naftalinsulfónico-
-formaldehido
82 " de caolín.

La materia activa indicada se dispone sobre las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele. Se obtiene polvo de rociado de humectabilidad y suspendible en forma sobresaliente. De tales polvos de rociado se puede obtener mediante dilución con agua, suspensiones de cualquier concentración de materia activa deseada. Tales suspensiones pueden utilizarse para combatir malas hierbas y cizaña en plantas de algodón

Pasta

Para la preparación de una pasta al 45% se utiliza las materias siguientes:

20. 45 partes de 3-isoamil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-
2,4(3H)-diona,
5 " de silicato de sodio y aluminio,
14 " de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de
óxido de etileno,



5. 1 parte de éter cetilpoliglicólico con 5 moles de
 óxido de etileno,
 2 partes de aceite de husos,
 10 " de poliglicol (Carbowax),
 23 " de agua.

La materia activa se mezcla y muele íntima-
mente en dispositivos para ello apropiados con los
aditivos. Se obtiene una pasta, de la cual puede prepararse
mediante dilución con agua, suspensiones de cualquier con-
centración deseada.

Concentrado de emulsión

Para la preparación de un concentrado de emulsión
al 10% se mezclan entre si:

15. 10 partes de 3-isopropil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-
 triazin-2,4(3H)-diona,
 15 " de éter oleilpoliglicólico con 8 moles de
 óxido de etileno,
 75 " de isoforona (3,5,5-trimetilciclohex-2-en-1-
 ona)

20. Este concentrado puede diluirse con agua para
formar emulsiones de concentraciones apropiadas. Tales emul-
siones son apropiadas para combatir malas hierbas en plantas
de cultivo, como por ejemplo algodón, maíz, etc.



Para determinar la acción herbicida se utilizan las pirido[1,2-a]-s-triazindionas siguientes:

1. 3-n-butil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
2. 3-isobutil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
5. 3. 3-isopropil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
4. 3-isopropil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
5. 3-isopropil-9-etil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
6. 3-butilo secundario-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
7. 3-(1',3'-dimetil-butil)-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
10. 8. 3-ciclopropil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
9. 3-ciclopropil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
10. 3-ciclopentil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
11. 3-ciclopentil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
12. 3-ciclohexil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
15. 13. 3-ciclohexil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
14. 3-ciclooctil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
15. 3-[octahidro-1',2',4'-meteno-pentalenil-(5')] -2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona
16. 3-[octahidro-1',2',4'-meteno-pentalenil(5')] -9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona.



5. La materia activa se elabora como suspensión acuosa al 10% en el mantillo de forma que la concentración de materia activa es de 0,5 gramos por litro de tierra. En cubetas para simiente se siembran luego las plantas de ensayo siguiente en la tierra así previamente preparada:

Avena, mostaza, ballico, remolacha de azúcar, pepino, algarroba.

10. Las cubetas se mantienen luego bajo luz diurna en el invernadero de 20 a 24°C y humedad relativa del aire de 70%.

La valoración del ensayo se efectúa después de 20 días y el dictamen según el índice 10°:

10 = Plantas no dañadas = controles
0 = Plantas destruidas
15. 9 - 1 = Etapas intermedias de destrucción.

20. La suspensión al 10% contenía en un polvo de rociado la composición siguiente: 10 partes de materia activa, 0,6 partes de sulfonato dibutilnaftílico de sodio, 10 partes de silicato de sodio y aluminio, 78,4 partes de caolín y 1 parte de condensado de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehído 3:2:1, mediante dilución con agua.



Resultados:

Materia activa	Avena	Ballico	Mostaza	Remolacha de azucar	Pepino	Algarroba.
1	4	3	0	1	0	0
2	4	4	1	2	4	0
3	2	1	0	0	0	2
4	0	0	0	0	0	0
5. 5	3	0	0	-	-	1
6	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0
9	3	1	0	0	0	0
10. 10	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0
13	0	0	0	1	0	0
14	2	2	0	0	0	4
15. 15	1	0	0	0	0	2
16	0	0	0	0	0	1



Ensayo selectivo en el campo

a) Ensayo antes del brote

5. En un cuadro recién preparado para la siembra se siembran como plantas de ensayo: vicia faba, guisantes, alfalfa y lino. La materia activa se aplica como dispersión acuosa, preparada en un polvo para rociado al 25% directamente después de la siembra sobre la superficie del suelo.

Flora de malas hierbas naturales previamente tratadas:

10. *Chenopodium album*, *Polygonum convulvulus*, *Polygonum persicaria*, *Capsella bursa pastoris*, *Sinapis arvensis*.

La valoración de la acción fitotóxica sobre las plantas de cultivo y la acción herbicida sobre las malas hierbas naturales se determinó después de 62 días.

15. La valoración se realiza en plantas de cultivo según la escala siguiente:

1 = ningún síntoma o daño (como plantas de cultivo sin tratar)

2 - 4 = aumento logarítmico de los síntomas fitotóxicos reversibles

5 - 8 = aumento logarítmico de los síntomas fitotóxicos irreversibles

20. 9 = marchitado completo.

Para las malas hierbas se indica la acción herbici-



da en tanto por ciento:

100% = destrucción total

90 - 10% = etapas intermedias de destrucción

0% = ningún daño (como plantas de control sin tratar).

5.	Plantas de cultivo	Número de materia activa de la enumeración.	Concentración de aplicación en kg/ha				
			4	3	2,5	2	1,5
	Vicia faba	4		3	2	1	1
		13	3	3	3	3	3
	Guisantes	4	3	2	1	1	1
		13	2	1	1	1	1
10.	Alfalfa	13		3	2	2	1
	Lino	4		4	3	2	1
		13	1	1	1	1	1
	Acción herbicida en % sobre malas hierbas naturales	4	100	98	98	95	90
		13	98	90	90	80	70

15.

b) Ensayo previo al brote con malas hierbas sembradas

Las plantas de cultivo maiz, girasol, y zanahoria y las malas hierbas difícilmente combatibles Galium spez., ballico de Italia y amaranthus spez. se siembran como plantas de ensayo en cuadros de siembra recién preparados. Di-



rectamente después de la siembra se aplica la materia activa como dispersión acuosa sobre la superficie del terreno, preparada a partir de polvo de rociado al 25%. Después de 54 días se valora la acción fitotóxica sobre las plantas de cultivo y la acción herbicida sobre las malas hierbas plantadas.

El dictamen se realiza en las plantas de cultivo según la escala siguiente:

- 1 = ningún síntoma o daño (como plantas de cultivo sin tratar)
- 2 - 4 = aumento logarítmico de los síntomas fitotóxicos reversibles
- 5 - 8 = aumento logarítmico de los síntomas fitotóxicos irreversibles
- 9 = marchitado total.

Para las malas hierbas se indica la acción herbicida en tanto por ciento:

- 100% = destrucción total
- 90 - 10% = fases intermedias de la destrucción
- 0% = ningún daño (como plantas de control sin tratar).

Como materia activa se utiliza en este ensayo:

3-isopropil-9-metil-2H-pirido[1,2-a]-s-triazin-2,4(3H)-diona.
(Materia activa 4)



Resultado:

A. Acción sobre plantas de cultivo

5.

Plantas de cultivo	Concentración de aplicación en kg/ha				
	5	4	3	2,5	2
Maiz	1	1	1	1	1
Girasol	4	4	4	4	3
Zanahoria	4	3	2	2	2

B. Acción sobre las malas hierbas

10.

Mala hierba	Concentración de aplicación en kg/ha				
	5	4	3	2,5	2
Gallium	90	90	90	90	90
Ballico	90	90	90	90	90
Amaranthus	100	100	100	90	90

Conclusión:

15. Ambos ensayos muestran que las materias 4 y 13 según la presente solicitud poseen una acción herbicida muy buena no solo contra la flora de mala hierba natural sino también contra las malas hierbas sembradas difícilmente combatibles. En las plantas de cultivo no se presentó sin embargo síntomas fitotóxicos reversibles, y luego únicamente débiles.

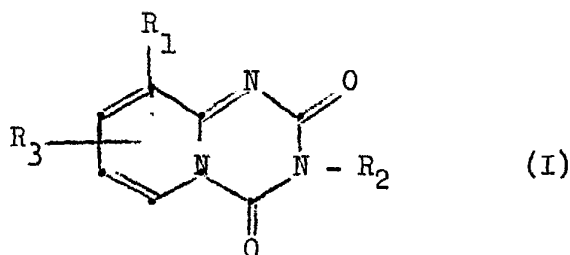


N O T A

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 6700/68 del 6 de Mayo de 1968.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos agentes herbicidas, esencialmente para combatir cizañas y malas hierbas, caracterizado porque por lo menos una pirido[1,2-a]-s-triazin-diona de la fórmula I,

10.



en la que

15. R_1 significa hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo inferior, alcoxi inferior o halogenoalquilo,
 R_2 significa un radical de hidrocarburo alifático, un radical alcoxi alquílico o halogeno alquílico, y
 R_3 significa hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo inferior, alcoxi inferior o halógenoalquilo,
20. se mezcla con vehículos y/o agentes de distribución apropiados.



2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza por lo menos un compuesto de la fórmula I, en la que R_1 significa hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 5 átomos de carbono, R_2 significa un radical alquílico ramificado con 3 a 8 átomos de carbono o un radical cicloalquílico con 3 a 9 átomos de carbono y R_3 significa hidrógeno.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de por lo menos un compuesto de la fórmula I o de agente que contienen en calidad de materia activa por lo menos uno de tales compuestos.

4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por la utilización de compuestos de la fórmula I en la que R_1 , R_2 y R_3 tienen las significaciones indicadas en la reivindicación 2.

5. Procedimiento para la preparación de nuevos agentes herbicidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 32 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Mayo de 1969

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ