

368863

Patente de Invención.

Le A 11 552-So.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CI - <u>C.07</u> <u>AD1</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>N</u>

27 JUN 1964



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de un medio herbicida a base de 5-imino-1,2,4-triacinas.

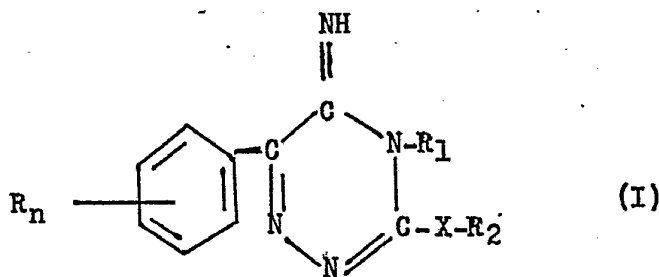
Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a nuevos derivados de 5-imino-1,2,4-triacinas que tienen propiedades herbicidas, así como a un procedimiento para su preparación.



- Ya se ha dado a conocer que 1,3,5-triacinas pueden ser utilizadas para combatir malezas (Patente belga No. 540.590). De ese grupo de sustancias activas, la 2,6-di-(etilamino)-4-cloro-1,3,5-triacina adquirió una importancia práctica considerable.
- 5.

Se ha encontrado que los nuevos derivados de 5-imino-1,2,4-triacinas de la fórmula



en la cual representan:

- R halógeno, trifluormetilo, ciano, sulfocianato, nitro, alquilo de bajo peso molecular, alcoxi de bajo peso molecular o alquilmercapto de bajo peso molecular,
10. n uno de los números 0, 1, 2 y 3,
- R₁ un resto de hidrocarburo alifático de bajo peso molecular,
15. amino, alquilamino de bajo peso molecular o dialquilamino de bajo peso molecular,

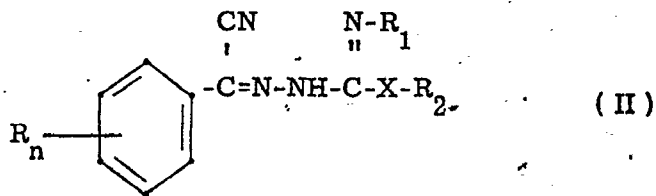


- 1 R_2 un resto de hidrocarburo alifático de bajo peso molecular,
X . oxígeno, azufre o $-NR_3$ - y
 R_3 hidrógeno o un resto de hidrocarburo alifático de bajo peso molecular,
5 tienen fuertes propiedades herbicidas. -

Además, se ha encontrado que los derivados de 5-imino-1,2,4-triacinas de la fórmula (I) son obtenidos, si

a) derivados de hidrazona de la fórmula

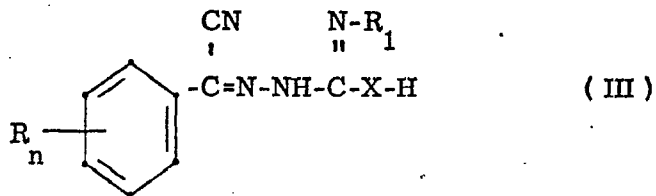
10



- 15 en la cual R , R_1 , R_2 , X y n tienen los significados arriba indicados, son tratados en presencia de disolventes con derivados de metales alcalinos, o

b) derivados de hidrazona de la fórmula

20



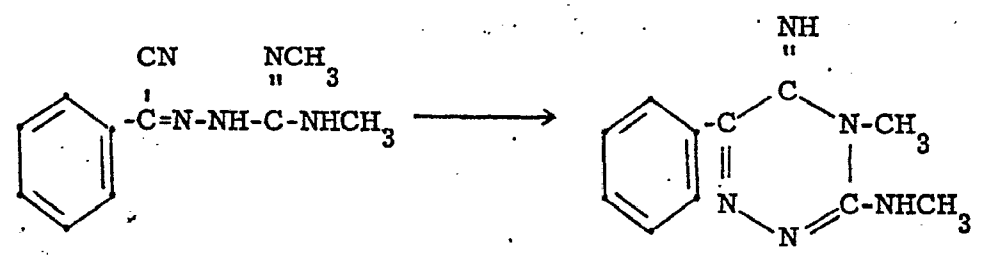
- 25 en la cual R , R_1 , X y n tienen los significados arriba especificados, son tratados en presencia de disolventes con derivados de metales

1 alcalinos y subsiguiente o simultáneamente en el derivado de 5-imino-
1,2,4-triacina obtenido se introduce por alquilación el resto $-R_2$
en reemplazo del átomo de hidrógeno ligado al X. -

5 Ha de considerarse manifiestamente sorprenden-
te el hecho de que los derivados de hidrazona de cianuros de benzoilo
muestran una potencia herbicida mayor que las 1,3,5-triacinas ante-
riormente conocidas. -

El desarrollo del procedimiento (a) puede ser
ilustrado por el siguiente esquema de fórmulas

10



15

(IV)

A continuación se hacen indicaciones más
detalladas con referencia a la realización del procedimiento (a). -

20

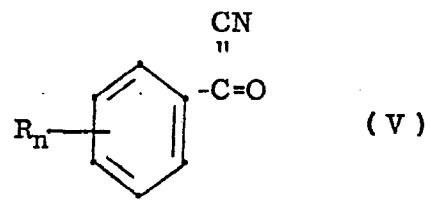
Las sustancias de partida están caracterizadas
terminantemente por la fórmula (II). En esta fórmula, R representa
preferiblemente yodo, cloro, bromo, fluor, trifluormetilo, nitro,
ciano, sulfocianato, alquilo, alcoxi o alquilmercapto con 1 a 3 áto-
mos de carbono cada uno, \underline{n} significa 0, 1 ó 2, R_1 representa pre-
feriblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y alquenilo o alquinilo

25

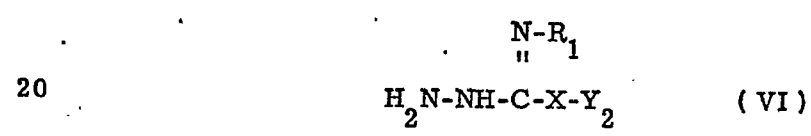
27 JUN 1953

1 con 3 a 4 átomos de carbono, cada uno, amino, alquilamino o dial-
quilamino con 1 a 3 átomos de carbono en los restos alquilo. R_2 re-
presenta preferiblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, al-
queniilo o alquinilo con 3 a 4 átomos de carbono cada uno; X represen-
5 ta preferiblemente oxígeno, azufre o $-NR_3-$ y R_3 representa preferi-
blemente hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y alqueniilo
o alquinilo con 3 a 4 átomos de carbono. -

Las sustancias de partida requeridas hasta
ahora no son conocidas, pero pueden ser preparadas en forma sensi-
10 lla de tal manera que cianuros de benzoilo de la fórmula



15 en la cual R y n tienen los significados arriba indicados, se hacen
reaccionar con derivados de hidracina de la fórmula



en la cual R_1 y X tienen los significados arriba indicados e Y_2 repre-
senta hidrógeno o R_2 ,

25 en presencia de agua o alcoholes, tales como metanol, y eventual-



1 mente en presencia de ácidos inorgánicos, tal como ácido nítrico,
a temperaturas entre 0° y 100°C, y los derivados de hidrazona de
cianuros de benzoilo obtenidos, si Y_2 y eventualmente también R_3
representa hidrógeno, se someten a una alquilación, eventualmente
5 con los usuales agentes de alquilación, en forma en sí conocida, pre-
feriblemente en un medio neutro o ácido. -

Como disolventes para la realización del pro-
cedimiento (a), entran en consideración, así como disolventes orgá-
nicos inertes, particularmente alcoholes, tales como metanol, eta-
10 nol e isopropanol. -

Para lograr el deseado cierre de anillo, es
necesario tratar los derivados de hidrazona con derivados de meta-
les alcalinos. Para ello se prestan particularmente bien los alcohola-
tos alcalinos, tales como metilatos y etilatos de sodio y de potasio,
15 en alcohol anhidro; las lejías alcalinas alcohólicas, tales como hidró-
xido de potasio o hidróxido de sodio en metanol o etanol; las lejías
alcalinas acuosas, tales como lejía de sosa cáustica y lejía de potasa
cáustica. -

Las temperaturas de reacción pueden variar
20 dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y
110°C, preferiblemente entre 40° y 100°C. -

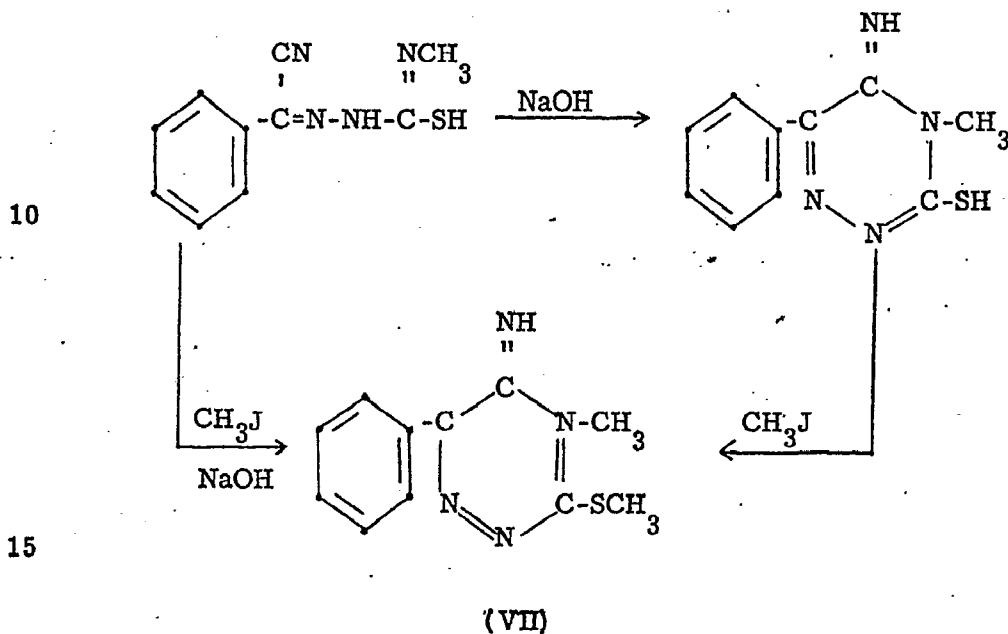
En la realización del procedimiento, se aplica
convenientemente 1 mol de metal alcalino o también menos por cada
mol de sustancia de partida. -

25 La elaboración de la mezcla de reacción es

JUN. 1969

1 efectuada en forma usual. En la mayoría de los casos, los productos
 5 finales se separan por cristalización, si se emplea un alcohol como
 disolvente. -

 El desarrollo del procedimiento (b) puede ser
 5 ilustrado por el siguiente esquema de fórmulas:



20 La realización de la primera etapa (b) pro-
 cede del mismo modo que se ha descrito para el procedimiento (a).
 En la fórmula (III), R, R₁, X y n tienen los mismos significados
 preferibles que los arriba detallados. -

 La ejecución de la segunda etapa del procedi-
 miento (b) es la de una alquilación usual. -

25 La alquilación es efectuada en forma conocida



1 con halogenuros alquílicos, tales como yoduro de metilo, yoduro de
etilo, bromuro de metilo y cloruro de etilo, o con ácidos di-alquil-
sulfúricos, tales como ácido dimetilsulfúrico, en presencia de agen-
tes ligadores de ácidos, tales como hidróxidos alcalinos, por ejem-
5 plo hidróxido de sodio; carbonatos alcalinos, por ejemplo carbonato
de potasio; aminas terciarias, por ejemplo trietilamina y piridina,
así como en presencia de disolventes, tales como agua, metanol y
etanol, a temperaturas entre 0° y 100°C. -

10 En el caso dado, las etapas primera y segunda
del procedimiento pueden ser realizadas también simultáneamente. -

Las sustancias activas muestran una poten-
cia herbicida fuerte y, por ello, pueden ser utilizadas como agentes
destructores de malezas. Bajo malezas, en el sentido más amplio,
se entienden todas las plantas que crecen en lugares donde no son
15 deseadas. La cuestión de que si las sustancias activas según el in-
vento actúan como herbicidas totales o selectivos, depende de la mag-
nitud de la cantidad aplicada. -

Las sustancias activas según el invento pue-
den ser aplicadas, por ejemplo en el caso de las siguientes plantas:
20 dicótilos, tales como mostaza (Sinapis), berro (Lepidium), amor de
hortelano (Galium), álsine (Stellaria), camomila (Matricaria), galin-
soga (Galinsoga), pata de ganso (Chenopodium), ortiga (Urtica),
zuzón (Senecio), algodón (Gossypium), papas (Solanum), café (Coffea);
monocótilos, tales como fleo (Phleum), poa (Poa), festuca (Festuca),
25 eleusina (Eleusine), almorejo (Setaria), cizaña (Lolium), broma



1 (Brouma), mijo de gallina (Echinochloa), maíz (Zea), arroz (Oryza),
avena (Avena), cebada (Hordeum), trigo (Triticum), mijo (Panicum),
caña de azúcar (Saccharum). -

5 Las sustancias activas son aplicadas prefe-
riblemente como herbicidas selectivos. Muestran una buena selec-
tividad en la aplicación antes y después del brote en algodón, habas,
cereales, por ejemplo trigo, y maíz. Son particularmente bien efi-
caces contra Echinochloa, una maleza que es difícil de combatir. -

10 Las sustancias activas según el invento pue-
den ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como so-
luciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados.
Estas formulaciones son preparadas en la forma usual, por ejemplo
mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, di-
solventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente
15 con el empleo de agentes superficialmente activos, vale decir, emul-
sivos y/o agentes dispersantes. En el caso de la utilización del agua
como diluyente, pueden emplearse también disolventes orgánicos co-
mo disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente,
como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos, tales como
20 xileno y benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como
clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoh-
oles, tales como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares,
tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua;
como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales,
25 tales como caolines, arcillas, talco y creta; y polvos minerales sin-



1 téticos, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos;
como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como és-
teres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y
alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril-poliglicólicos, sul-
5 fonatos alquilicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejem-
plo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa. -

Las sustancias activas según el invento pue-
den estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras subs-
tancias activas conocidas. -

10 Las sustancias activas pueden ser utilizadas
como tales, en forma de sus composiciones de formulación o de sus
formas de aplicación preparadas de las mismas, tales como solucio-
nes, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en con-
dición lista para el uso. La aplicación es efectuada en la forma usual,
15 por ejemplo por espolvoreo, pulverización, rociada, riego y distri-
bución. -

La cantidad aplicada puede variar dentro de
límites amplios. Depende esencialmente de la índole del efecto de-
seado. Por lo general, las cantidades de aplicación están entre
20 0,25 y 20 kg de sustancia activa por hectárea, preferiblemente
entre 0,5 y 10 kg/ha. -

En las preparaciones acuosas usuales y en la
aplicación después del brote, la concentración de la sustancia acti-
va, por lo general, es de entre 0,005 % y 0,5 % en peso, preferible-
25 mente entre 0,008 % y 0,1 % en peso. -



1

Ejemplo A.

Ensayo de aplicación antes del brote.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona,
emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

5

Para la obtención de una preparación apropiada de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de substancia 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 suelo normal y al cabo de 24 horas son regadas con la preparación de substancia activa, manteniéndose la cantidad de agua convenientemente constante por unidad de superficie. La concentración de la substancia activa en la preparación no es de importancia, decisiva es tan solo la cantidad de aplicación de la substancia activa por unidad de superficie. Al cabo de tres semanas se determina el grado del daño sufrido por las plantas de ensayo y se lo clasifica con los índices de 0 a 5 que tienen los siguientes significados:

15

20

25

- 0 ningún efecto,
- 1 leves daños o retraso de crecimiento,
- 2 daños manifiestos o inhibición de crecimiento,
- 3 daños graves y desarrollo tan solo deficiente o las plantas brotaron tan solo en un 50 %,
- 4 plantas después del brote parcialmente destruídas o las plantas brotaron tan solo en un 25 %,



1 5 plantas totalmente muertas o las plantas no brotaron. -

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados surgen de la siguiente tabla:

5

10

15

20

25

27 JUN. 1969

TABLA I.

Ensayo de aplicación antes del brote.

Substancia activa	cantidad de subst. act. aplic. kg/ha	Echino- chloa	Cheno- podium	Sina- pis	Galin- sogá	Stella- ria	Matri- caria	algo- dón	trigo	maíz
 <chem>CN(C)N1C(Cl)N=CN1</chem> (conocida)	5	3-4	5	5	5	5	5	5	4	0
	2,5	3	5	5	5	5	5	4	3	0
	1,25	2	5	5	4-5	5	4	3	2	0
 <chem>CN(C)N1C(c2ccccc2)N=CN1</chem> (conocida)	5	5	5	5	5	5	5	3	4-5	4-5
	2,5	5	5	5	5	5	5	1	4	4
	1,25	5	3	4	5	4	5	0	3	3
 <chem>CN(C)N1C(c2ccccc2)N=CN1S(=O)(=O)C</chem> (conocida)	5	4-5	5	5	5	5	5	1	2	2
	2,5	4	5	5	5	5	5	0	0	0
	1,25	3	4	5	5	4	5	0	0	0

TABLA I.

Ensayo de aplicación antes del brote.

Substancia activa	cantidad de subst. act. aplic. kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{NHC}_2\text{H}_5 \quad \text{C} = \text{N} \quad \text{C-NCH}_2\text{H}_5 \end{array} $	5 2,5 1,25	3-4 3 2	5 5 5	5 5 5
(conocida)				
$ \begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{N-NH}_2 \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{C-NH-CH}_3 \end{array} $	5 2,5 1,25	5 5 5	5 5 3	5 5 4
$ \begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{N-CH}_3 \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{C-S-CH}_3 \end{array} $	5 2,5 1,25	4-5 4 3	5 5 4	5 5 4

27 JUN. 1969

del brote.

Sina- Galin- Stella- Matri- algo- trigo maíz
pis sog a ria caria dón

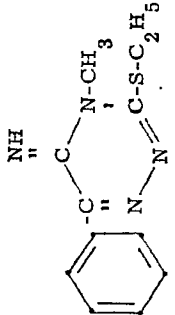


5	5	5	5	5	4	0
5	5	5	5	4	3	0
5	4-5	5	4	3	2	0

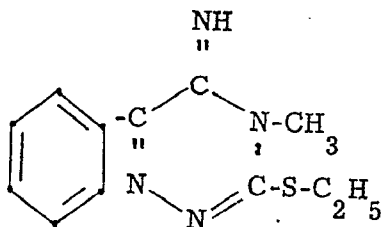
5	5	5	5	3	4-5	4-5
5	5	5	5	1	4	4
4	5	4	5	0	3	3

5	5	5	5	1	2	2
	5	5	5	0	0	0
	5	4	5	0	0	0



Substancia activa	cantidad de subst. act. aplic. kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sina-pis	Galinsoga	Stellaria	Matri-caria	algodón	trigo	maíz
	5	5	5	5	5	5	5	3	2	3
	2,5	5	5	4	5	5	5	2	1	1
	1,25	4	4	3	5	4	5	1	0	0

Substancia activa	cantidad de subst. act. aplic. kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis
-------------------	--------------------------------------	-------------	-------------	---------



5
2,5
1,25

5
5
4

5
5
4

5
4
3

Sina- Galin- Stella- Matri- algo- trigo maíz
pis sogá ria caria dón



27

1008

5	5	5	5	3	2	3
4	5	5	5	2	1	1
3	5	4	5	1	0	0

1

Ejemplo B.

27 JUN



Ensayo de aplicación después del brote.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

5

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en 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

La preparación de sustancia activa es rociada sobre las plantas de ensayo que tienen una altura de aproximadamente 5 a 15 cm, hasta su estado húmedo de rocío. Al cabo de tres semanas se determina el grado del daño sufrido por las plantas y se lo clasifica con los índices de 0 a 5 que tienen los siguientes signifi-

15

cados:

0 ningún efecto,

1 manchas aisladas de leve quemadura,

2 daños manifiestos en las hojas,

3 algunas hojas y partes de tallo parcialmente muertas,

20

4 planta parcialmente destruída,

5 planta totalmente muerta.

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

25



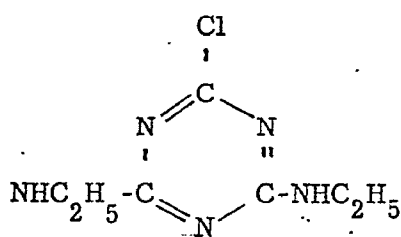
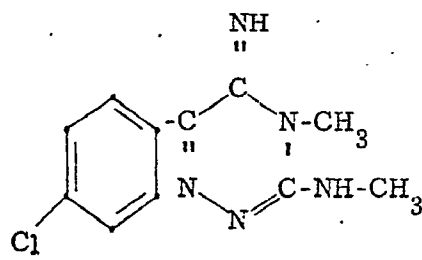
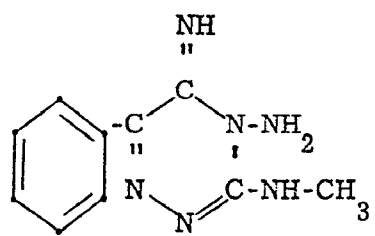
TABLA II.

Ensayo de aplicación después del brote.

Substancia activa	concentra- ción de la subst. act. %	Echino- chloa	Cheno- podium	Sina- pis	Galin- soga	Stella- ria	Urti- ca	Matri- caria	trigo	habas
<chem>ClC1=NC(=N)C(NC2=CC=CC=C2)=N1</chem> (conocida)	0,1	4	5	5	4-5	5	5	5	4	3
	0,05	3	5	5	4	5	3	5	2	3
	0,025	2	4	5	3	5	2	4	1	2
<chem>Clc1ccc(cc1)C2=NC(=N)C(NC)N2</chem>	0,1	5	5	5	5	5	5	5	3	5
	0,05	4	5	5	5	5	5	5	1	5
	0,025	3	3	5	5	5	5	4	0	4
<chem>CN1C=NC2=CC=CC=C2C1=NC2</chem>	0,1	5	5	5	3	5	5	5	2	5
	0,05	5	5	5	5	5	5	5	1	5
	0,025	3	5	5	5	5	5	4	0	3-4

TABLA II.

Ensayo de aplicación después del brote.

Substancia activa	concentración de la subst. act. %	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga
	0,1	4	5	5	4-5
	0,05	3	5	5	4
	0,025	2	4	5	3
(conocida)					
	0,1	5	5	5	5
	0,05	4	5	5	5
	0,025	3	3	5	5
	0,1	5	5	5	5
	0,05	5	5	5	5
	0,025	3	5	5	5

del brote.

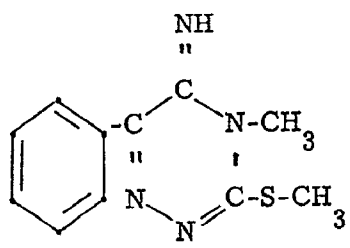
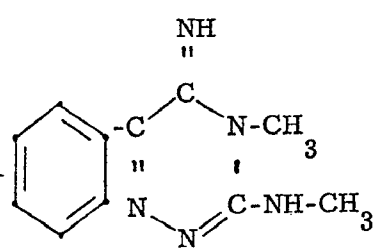
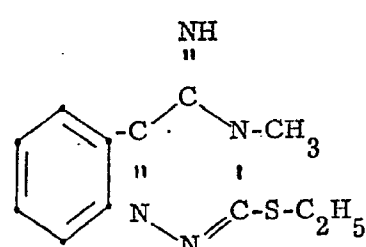
a- Galin- Stella- Urti- Matri- trigo habas
soga ria ca caria

4-5	5	5	5	4	3
4	5	3	5	2	3
3	5	2	4	1	2

5	5	5	5	3	5
5	5	5	5	1	5
5	5	5	4	0	4

5	5	5	5	2	5
5	5	5	5	1	5
5	5	5	4	0	3-4



Substancia activa	concentra- ción de la subst. act. %	Echino- chloa	Cheno- podium	Sina- pis
 <chem>CN1C(=S)N(C2=CC=CC=C2)CC1</chem>	0,1	5	5	5
	0,05	5	5	5
	0,025	4	5	4-5
 <chem>CN1C(=N)N(C2=CC=CC=C2)CC1</chem>	0,1	5	5	5
	0,05	5	5	5
	0,025	5	5	5
 <chem>CN1C(=S)N(C2=CC=CC=C2)CC1CC</chem>	0,1	5	5	5
	0,05	5	5	5
	0,025	5	5	5

o- m	Sina- pis	Galín- soga	Stella- ria	Urti- ca	Matri- caria	trigo	habas
---------	--------------	----------------	----------------	-------------	-----------------	-------	-------

27 JUN 1959

27 JUN 1959

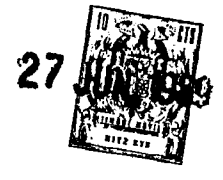
5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	4	5
4-5	5	5	5	5	5	3-4	4-5

5	5	5	5	5	5	3	5
5	5	5	5	5	5	2	5
5	5	5	5	5	4-5	2	5

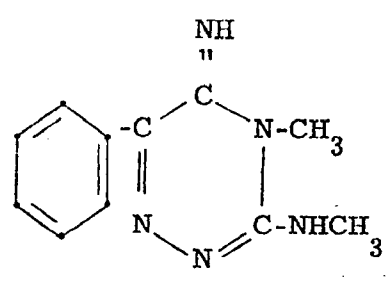
5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	4	3

1

Ejemplo 1.



5



10

15

65 g de N₂-metil-N₃-metil-guanil-hidrazona de cianuro benzófico con 82 cm³ de lejía alcohólica de potasa cáustica (3,6-normal) y 82 cm³ de metanol son calentados durante 2 horas a la temperatura de ebullición. Después del enfriamiento, la solución clara se cristaliza. Después de recoger por succión y de lavar el cristalizado, se recrystaliza en éster acético. Se obtiene la 3-metil-amino-4-metil-6-fenil-1,2,4-triacin-5-imina del P. f. = 192°C.

Preparación de la substancia de partida:

20

13,1 g de cianuro de benzoilo son disueltos en 13,1 cm³ de sulfóxido de dimetilo y la solución es agregada gota a gota a una suspensión de 23 g de hidroyoduro de N₂-metil-N₃-metil-N₁-aminoguanidina (preparado a partir de metiltiosemicarbacida y de yoduro de metilo y por reacción con metilamina) en 50 cm³ de agua y 100 cm³ de ácido nítrico 4-normal a aproximadamente 15°C. Después de la agitación durante la noche, se enfría, se recoge por succión y se lava. -

25

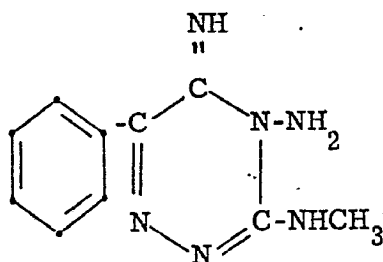
Por digestión con bicarbonato de sodio se ob-

1 tiene la N₂-metil-N₃-metilguanilhidrazona de cianuro benzóico que,
después del secamiento, se recristaliza en éster acético.
P.f. = 167°C. -

Ejemplo 2.



5



A 554,5 g de $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}=\text{C}=\text{NCH}_3$ (2,4 moles),
 $\text{NH}-\text{NH}_2$

15 bajo enfriamiento con hielo, se agregan gota a gota 1200 cm³ de lejía
de sosa cáustica 2-normal (2,4 moles). Entonces, bajo enfriamiento
hasta aproximadamente 0° a +6°C, se agregan 4800 cm³ de ácido ní-
trico 4-normal. -

20 A esta solución, a aproximadamente 0°C, se
agregan gota a gota 314 g de cianuro de benzoilo (2,4 moles) en 310 cm³
de sulfóxido de dimetilo. Ahora se mantiene la temperatura todavía du-
rante aproximadamente 6 horas a aproximadamente 0°C, entonces se
enfía durante la noche con agua corriente (temperatura hasta 15°C).
Después del enfriamiento hasta aproximadamente +5°C, se recoge por
succión y se lava una vez con agua. -

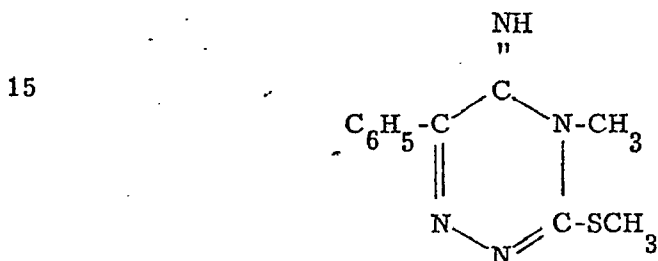
25

El producto gris obtenido es tratado con lejía

1 de sosa cáustica 2-normal, siendo el mismo transformado en un polvo amarillo. Se lo recoge por succión y se lo lava con agua hasta la
 5 condición neutra. Después del secamiento a aproximadamente 70°C, se obtienen 356 g de producto en bruto. Este es calentado con 2 litros de alcohol absoluto durante aproximadamente 20 minutos a la temperatura de ebullición y es recogido por succión en caliente y es lavado. Así se obtienen 268 g de 3-metilamino-4-amino-6-fenil-1,2,4-triacin-imina-(5) del punto de descomposición de 220°C. -

10 La lejía madre, después de un prolongado calentamiento con carbón a la temperatura de ebullición y después de una fuerte concentración, dá otros 20 g del mismo producto. -

Ejemplo 3.



20 4,36 g (2/100) de N₁-metil-tiosemicarbazona de cianuro benzoílico son calentados con 5,5 cm³ de lejía de potasa cáustica en alcohol metílico (3,6-normal) y con 5,5 cm³ de metanol durante 10 minutos a la temperatura de ebullición. La solución obtenida es destilada en el vacío. El residuo es disuelto en 20 cm³ de
 25 lejía de sosa cáustica 1-normal y es reprecipitado con ácido clorhídrico.



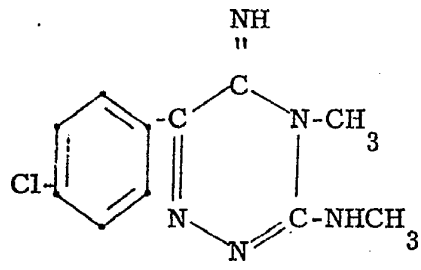
1 drico diluido. Después de la recristalización en etanol, la 3-mercap-
to-4-metil-6-fenil-1,2,4-triacin-5-imina obtenida, se presenta en
condición pura con el punto de fusión de 249°C. -

5 33 g de este mercapto-compuesto son suspendi-
dos en 500 cm³ de metanol y disueltos con 6,65 g de hidróxido de so-
dio en 60 cm³ de agua. Se agregan gota a gota 30 g de yoduro metí-
lico y se agita durante la noche. El todo es destilado en el vacío, el
resíduo es tratado con lejía sódica 1-normal y extraído con cloruro
de metileno. Después del secamiento en el vacío, el extracto es des-
10 tilado y el resíduo es recristalizado en ligroína. Así se obtiene la
3-tiometil-4-metil-6-fenil-1,2,4-triacin-5-imina del P.f. = 100°C. -
Preparación de la substancia de partida:

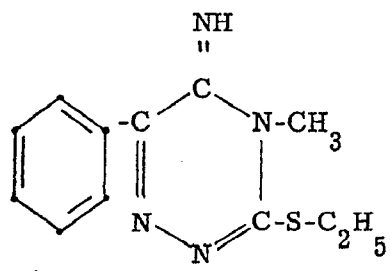
15 A una temperatura de 0° a 5°C, 13,1 g de cia-
nuro de benzoilo en 13,1 cm³ de sulfóxido de dimetilo son agregados
gota a gota a 10,5 g de metiltiosemicarbacida en 100 cm³ de ácido
níttrico 2-normal. -

Después de la agitación durante la noche y del
enfriamiento con agua, se recoge por succión y se lava con agua. Des-
pués del secamiento se recristaliza en metanol. Así se obtiene la
20 N₂-metiltiosemicarbazona de cianuro benzoílico. -

En analogía con los ejemplos y conforme a las
indicaciones se preparan las siguientes substancias:



P.f. = 225°



P.f. = 73°

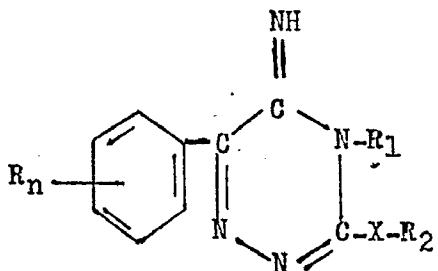
NOTA

5. 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, con fecha 29 de junio de 1968 y bajo el número P 17 70 750.5; 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA

27 JUN 1969

LA PREPARACION DE UN MEDIO HERBICIDA A BASE DE 5-IMINO-1,2,4-TRIAZINAS; caracterizándose por lo siguiente.

- 1.- Procedimiento para la preparación de un medio herbicida a base de 5-imino-1,2,4-triazinas, caracterizado porque los 5-imino-1,2,4-triazinas de la fórmula
5. la



en la cual representan:

- R halógeno, trifluormetilo, ciano, sulfocianato, nitró, alquilo de bajo peso molecular, alcoxi de bajo peso molecular o alquilmecapto de bajo peso molecular,
10. n uno de los números 0, 1, 2 y 3,
- R₁ un resto de hidrocarburo alifático de bajo peso molecular, amino, alquilamino de bajo peso molecular o dialquilamino de bajo peso molecular,
15. R₂ un resto de hidrocarburo alifático de bajo peso molecular,

27 JUN 1969



X oxígeno, azufre o $-NR_3$ - y

R_3 hidrógeno o un resto de hidrocarburo alifático de bajo peso molecular,

5. Se mezclan con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo ó con materiales de carga 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 materiales.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes se emplean aromatos, aromatos clorados, parafinas, alcoholes, aminas ó derivados amínicos como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales ó molturaciones de minerales sintéticos y como materiales tensioactivos emulsionadores no inógenos ó aniónicos ó lignina deslixivaciones sulfíticas o celulosa metilica.
15. 3.- Procedimiento para la preparación de un medio herbicida a base de 5-imino-1,2,4-triacinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.
- 20.

Esta memoria consta de veinte y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MODER.
p. p. Firmado: F. Hernández Rata