

380221

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 267-Sp.

380221

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C.07</u> <u>A.01</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>N</u>



## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de derivados de s-triazina.

-----

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

-----

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de derivados de s-triazina.

5. Se ha descubierto que los derivados de s-triazina pueden obtenerse por reacción de un



380221



-3-

carbono) y halógenos (preferiblemente fluor o bromo) o radicales ciano y, sobre los radicales cicloalifáticos, grupos alquilo inferior ( $C_1 - C_4$ ).

5. Los radicales aralifáticos ( $R_1, R_2$ ) contienen de 1 a 4 y preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono en la porción alifática y un radical naftilo, o preferiblemente un radical fenilo, en la porción aromática.

10. Los radicales aromáticos ( $R_1, R_2$ ) incluyen aquellos hasta con 14 átomos de carbono en el sistema anular, mencionándose preferentemente el radical fenilo.

15. Los radicales heterocíclicos ( $R_1, R_2$ ) contienen 5, 6 o 7 miembros en el anillo; mencionándose preferentemente aquellos con un átomo de oxígeno o azufre o un átomo de nitrógeno sustituido por un radical alquilo inferior (preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono), como heteroátomos o heterogrupos. El sistema anular heterocíclico puede estar opcionalmente condensado con un anillo bencénico el cual puede también estar parcialmente hidrogenado.

20. Además de los sustituyentes ya mencionados con respecto a los radicales alifáticos, los sustituyentes adecuados en el sistema anular aralifático, aromático o heterocíclico incluyen los grupos nitró y grupos haloalquilo inferior (preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono), en especial el grupo fluor-alquilo o el grupo cloroalquilo, en cuyo caso los átomos de halógeno pueden ser iguales o diferentes. El radical trifluormetilo se menciona a modo de ejemplo, como un radical haloalquilo preferido.
- 25.
- 30.

380221

-4-



5. Los reactantes se emplean generalmente en cantidades sustancialmente estequiométricas. Con el fin de obtener una reacción tan completa como sea posible, puede ser conveniente en algunos casos usar el isocianato de N-clorocarbonilo, relativamente barato, en un exceso de hasta un 10% en peso aproximadamente.

10. Los compuestos de partida usados para el procedimiento según la invención son ya conocidos y pueden obtenerse mediante procedimientos conocidos.

15. Como ejemplos de ureas y tioureas adecuadas para utilizarse en el procedimiento según la invención, se pueden mencionar las obtenidas por reacción de los siguientes isocianatos e isotiocianatos con aminas primarias:

20. Isocianato de p-trifluorometilfenilo, isocianato de p-nitrofenilo, isocianato de metilo, isocianato de isopropilo, isocianato de t-butilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de alilo, isocianato de  $\beta$ -cloroetilo, isocianato de  $\beta$ -naftilo, isocianato de bencilo, isocianato de estearilo, isocianato de  $\beta$ -cianoetilo, isotiocianato de alilo, isotiocianato de fenilo, isotiocianato de metilo, isocianato de etilo, isocianato de m-propilo, isocianato de n-butilo, isocianato de isobutilo, isocianato de 2-etilhexilo, isocianato de dodecilo, isocianato de tetradecilo e isocianato de hexadecilo.

25. Además de las aminas en las cuales se basan los isocianatos e isotiocianatos, también pueden emplearse como aminas primarias, por ejemplo, las

30.

380221

-5-



siguientes aminas:

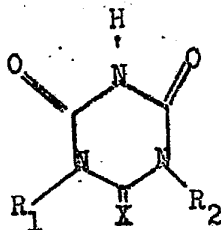
- 2-aminopiridina; 2-aminotiazol; 2-aminobenzotiazol;  
2-amino-1-metil-ciclohexano; hexahidrobencilamina;  
2-cloroanilina; 3-nitroanilina; 2-cloro-4-nitroanilina;  
5. 5-cloro-2-aminotolueno; 4-cloro-3-aminobenzotrifluoruro;  
1-amino-2-feniletano; 2-amino-1-isopropilbenceno;  
5-amino-1,2,4-trimetilbenceno; 5,6,7,8-tetrahidronaftil-  
-1-amina; 1-aminonaftileno; 3,5-dicloroanilina; 2,4,  
5-tricloroanilina; 2,4-dicloroanilina; 2,3-dicloroani-  
10. lina; 2,5-dicloroanilina; 3-cloroanilina; 4-cloroani-  
lina; 4-cloro-2-nitroanilina; anilina; 2-nitroanilina;  
4-nitroanilina; 5-cloro-2-nitroanilina; 4-cloro-3-ni-  
troanilina; 3-cloro-4-nitroanilina; 4,6-dicloro-2-ni-  
troanilina; 2,5-dicloro-4-nitroanilina; 2,6-dicloro-  
15. -4-nitroanilina; 2-aminotolueno; 3-cloro-2-aminotolue-  
no; 4-cloro-2-aminotolueno; 5-nitro-4-amino-1,3-dime-  
til-benceno; 6-nitro-4-amino-1,3-dimetilbenceno;  
5-amino-1,3-dimetilbenceno; 5-amino-1,3-bis-trifluor-  
metilbenceno; 2-amino-1,4-dimetilbenceno; 2-amino-1-  
20. metil-3-etilbenceno; 6-amino-1,2,4-trimetilbenceno;  
2-amino-1,3,5-trimetilbenceno; 2-amino-1,3-dietilben-  
ceno; 4-amino-1,3-dimetil-5-etilbenceno; 4-amino-1-  
-metil-3,5-dietilbenceno; 2-amino-1,3-diisopropilben-  
ceno; 5,6,7,8-tetrahidro-2-naftilamina;  $\beta$ -bromoetil-  
25. amina; 1-ciano-1-feniletilamina, 1-ciano-1-metiletil-  
amina; 5-cloro-2-aminobenzotrifluoruro; 6-cloro-2-  
-amino-tolueno; 4,5-dicloro-2-aminotolueno; 3-nitro-  
-2-aminotolueno; 4-nitro-2-aminotolueno; 5-nitro-2-  
-aminotolueno; 6-nitro-2-amino-tolueno; 4-cloro-5-  
30. -nitro-2-aminotolueno; 3-aminotolueno; 4-cloro-3-ami



5. notolueno; 6-cloro-3-aminotolueno; 4,6-dicloro-3-aminotolueno; 4-aminotolueno; 2-cloro-4-aminotolueno; 2-nitro-4-aminotolueno; 3-nitro-4-aminotolueno; 2-amino-1-etilbenceno; 1-amino-1-feniletano; 2,3-dimetilanilina; 3,4-dimetilanilina; 2,6-dimetilanilina; y 2,4-dimetilanilina.

10. Como disolventes orgánicos inertes adecuados para emplearse en el procedimiento según la invención, pueden mencionarse los hidrocarburos clorados, por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo y clorobenceno. El procedimiento de acuerdo con la invención se efectúa en la forma usual mediante combinación de los reactantes en cualquier orden. En general, ha probado ser conveniente introducir inicialmente el isocianato de clorocarbonilo y calentar la mezcla de reacción a 60°C aproximadamente con el fin de completar la reacción. Las mezclas de reacción se elaboran en la forma usual.

15. Los nuevos compuestos que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención, tienen la fórmula general:



en la que X representa oxígeno o azufre y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, cuando X repre-

380221



-7-

5. senta azufre, pero que deberán ser diferentes cuando X representa oxígeno, significan cada una de ellas hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico, opcionalmente sustituidos.

10. Los compuestos que pueden obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención pueden utilizarse en la producción de agentes protectores de las plantas, aunque los compuestos muestran también por si mismos una actividad herbicida:

Ensayo de post-emergencia:

Disolvente: 5 partes en peso de acetona.

15. Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-éter (fenol sustituido reaccionado con 11 moles de óxido de etileno).

20. Para la producción de preparados adecuados de ingredientes activos, se mezcla 1 parte en peso del ingrediente activo con la cantidad especificada de disolvente, se añade la cantidad estipulada de emulsionante y el concentrado resultante se diluye ulteriormente con agua a la concentración requerida.

25. Se pulverizan plantas de ensayo, que poseen una altura de crecimiento de 5 a 15 cm, con el preparado de ingrediente activo de tal forma que por unidad de area se aplican las cantidades de ingrediente activo estipuladas en la tabla. En función de la concentración de la pulverización, la cantidad de agua usada asciende a 1.000-2.000 litros/ha. Después de 3 semanas, se determina el grado en el cual han sido dañadas las plantas, identificándose por los nú-

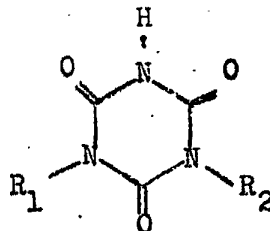
30.



meros 0 a 5, que poseen los siguientes significados:

- 0 = ningún efecto
- 1 = unos cuantos sembrados ligeramente quemados
- 2 = evidente daño de las hojas
- 5. 3 = unas cuantas hojas y secciones de tallo muertas
- 4 = algunas de las plantas destruidas
- 5 = todas las plantas destruidas

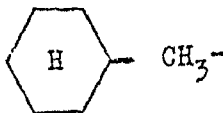
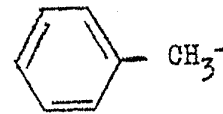
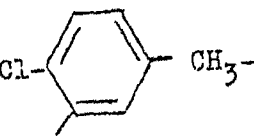
10. En la siguiente tabla se indican los ingredientes activos mencionados a modo de ejemplo y empleados, las cantidades en las cuales se utilizan y los resultados de los mismos, en cuya tabla se indican los significados de los radicales  $R_1$  y  $R_2$  de acuerdo con la fórmula general:



# 380221

-9-



Preparado	Cantidad de ingrediente usado kg/ha	Echi no-cloa	Cheno-podium	Sinapis	Avena	Trigo
$R^1$ $R^2$ 	8 4 2	5 4 3	5 4 3	5 4 3	3 2 1	3 2 1
	8 4 2	5 4 3	5 4 3	5 5 5	3 2 1	4 2 1
	8 4 2	5 4 3	5 4 3	5 5 4	3 2 1	3 2 1

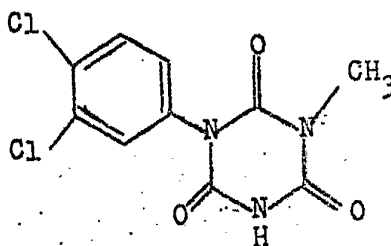


Los otros compuestos que pueden obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención muestran igualmente una actividad herbicida comparable.

5.

EJEMPLO 1. -

- Se introducen 43,8 g (0,2 moles) de N-metil-N'-(3,4-diclorofenil)-urea en 250 ml de cloruro de metileno. Se añaden entonces, gota a gota, 22 g (0,21 moles) de isocianato de N-clorocarbonilo, agitando durante un período de 5 minutos. Esto produce un incremento de la temperatura, el disolvente comienza a hervir vigorosamente y en pocos momentos se obtiene una solución clara. El HCl se desprende durante 1 hora al punto de ebullición, precipitándose la mayor parte de la s-triazina formada. Después de enfriar y filtrar bajo succión, se obtienen 48 g de un compuesto correspondiente a la fórmula



- en forma de cristales incoloros que funden a 233°C. A partir del licor madre pueden obtenerse otros 6 g de idéntico material. Esto corresponde a un rendimiento del 93,7% del teórico.

20.

## Análisis elemental:

Calculado: 41,7% C; 2,43% H; 24,3% Cl; 16,68% O; 14,58%

Encontrado: 42,0% C; 2,7% H; 24,3% Cl; 16,8% O; 14,5% N

380221

30

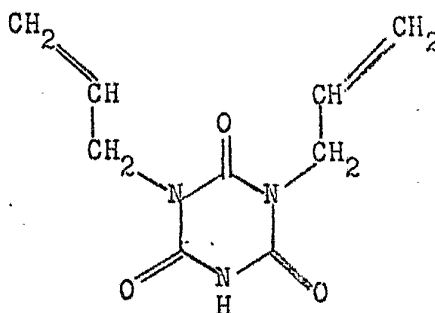
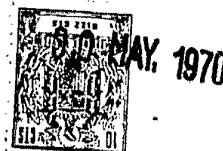


El isocianato de N-clorocarbonilo usado para la reacción se obtiene como sigue:

- En un recipiente adecuado se colocan 229,5 g (1,43 moles) de dicloruro de isocianato de N-clorocarbonilo y se añaden, gota a gota, a 20°C, 137,5 g (1,43 moles) de ácido metilsulfónico, de tal forma que la temperatura interna ascienda a 50°C. El cloruro de hidrógeno ligado en forma de cloruro de ácido carbámico se separa entonces a través de una columna en un período de unas 5 horas durante el cual la temperatura del calderín asciende gradualmente, y el isocianato de N-clorocarbonilo que queda se separa del sulfocloruro de metilo por destilación. Se obtiene isocianato de N-clorocarbonilo con un p.e. de 64°C/760 Torr, en un rendimiento de 106 g ó 70% del teórico.

EJEMPLO 2 -

- Se disuelven 28 g (0,2 moles) de N,N'-dialilurea en 100 ml de cloruro de etileno y la solución resultante se añade, gota a gota, en un período de 30 minutos, a una solución de 21,1 g (0,2 moles) de isocianato de N-clorocarbonilo en 50 ml de cloruro de metileno. El HCl se desprende en un período de 2 horas al punto de ebullición, después de lo cual el producto se enfría y la s-triazina formada se filtra con succión. Se obtiene un compuesto correspondiente a la fórmula:



en un rendimiento de 36 g o 86% del teórico, y con un p.f. de 148°C.

Análisis elemental:

Calculado: 51,6% C; 5,26% H; 23,0% O; 20,1% N

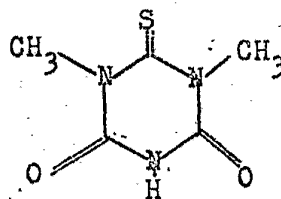
Encontrado: 51,5% C; 5,6% H; 23,1% O; 20,4% N

5.

EJEMPLO 3 -

Se hacen reaccionar como en el ejemplo 2, 20,8 g (0,2 moles) de N,N'-dimetiltiourea. El producto precipitado contiene todavía prácticamente la cantidad calculada de HCl y se disuelve completamente, excepto un pequeño residuo, en agua fría. Transcurrido un corto tiempo cristaliza un compuesto correspondiente a la fórmula:

10.



con un p.f. de 194-195°C.

15.

Análisis elemental:

Calculado: 34,7% C; 4,05% H; 18,5% O; 24,25% N; 18,5% S

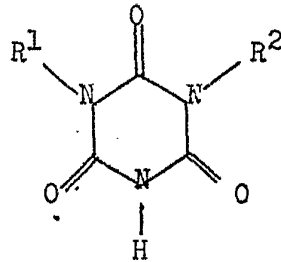
Encontrado: 34,9% C; 4,2% H; 18,6% O; 24,4% N; 18,5% S

Análogamente, se obtienen los siguientes

compuestos:

380221

-13-



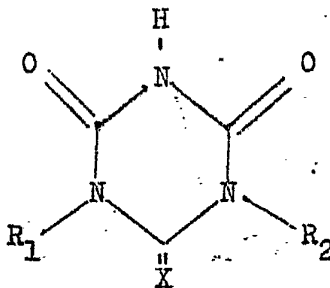
P.f.

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	P.f.
	CH <sub>3</sub>	214°
	CH <sub>3</sub>	240°
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	218 - 219°
		163°
		189°



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 nº P 19 27 921.1 de 31 de mayo de 1.969 acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE S-TRIAZINA; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1ª - Procedimiento para la preparación de derivados de s-triazina, de fórmula:

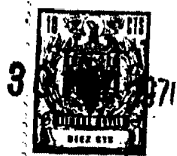


20.

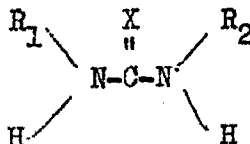
en la que X representa oxígeno o azufre y  $R_1$  y  $R_2$ , que pueden ser iguales o diferentes, cuando X representa azufre, pero que deberán ser diferentes cuando X representa oxígeno, significan cada una de ellas hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico, opcionalmente

380221

-15-



sustituídos, caracterizado porque un compuesto de fórmula:



5. en la que  $R_1$  y  $R_2$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada una de ellas hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico, opcionalmente sustituidos, y X representa oxígeno o azufre, se hace reaccionar con isocianato de N-clorocarbonilo, a una temperatura de  $-100$  a  $+200^\circ\text{C}$ .

10.

2ª - Procedimiento para la preparación de derivados de s-triazina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 MAY 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

A. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
C/ de España, 12 - Madrid - España