



272

409891

409891

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES CUATERNARIAS DE PIRIDILIO-s-TRACINA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

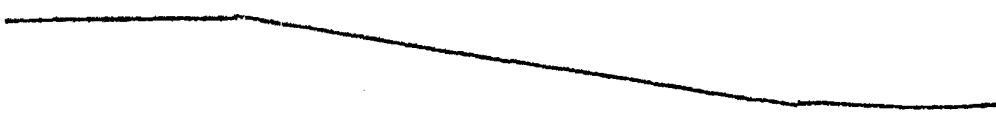
Int. Cl.²: C04D // A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

F. e. 16-9-75

La presente invención se refiere a sales cuaternarias de acción influenciadora para las plantas, en especial acción desecadora, defoliadora y herbicida, al procedimiento para su preparación, además a los agentes y al procedimiento para influenciar las plantas, sobre todo desecado y defoliado de partes aéreas de plantas, así como para combatir malas hierbas bajo utilización de estas sales cuaternarias en calidad de materias activas.

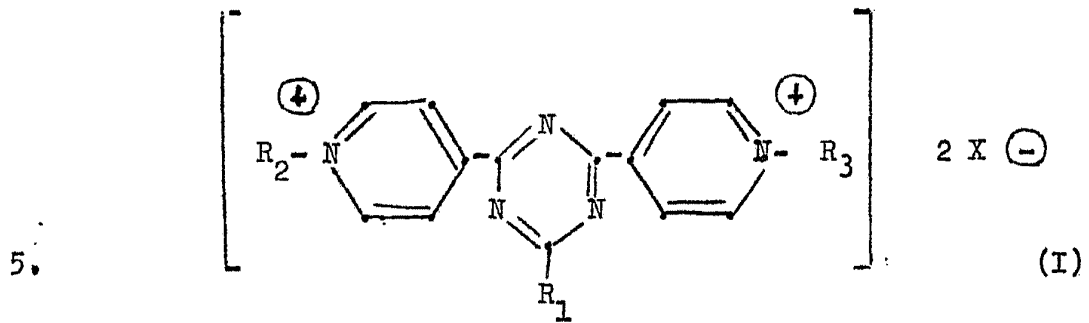
10. Las nuevas sales cuaternarias corresponden a la fórmula I:



409891

- 2 -

21010-1972



En esta fórmula:

10. R_1 significa hidrógeno, alquilo inferior, alquilo inferior halogenosustituido, NH_2 , OH, fenilo, 4-piridilo, N'-metil-4'-piridilio,

15. R_2 y R_3 significan, independientemente entre sí, alquilo, alqueno, un radical de alquilo substituido mediante halógeno, alcoxilo, alquiltio, ciano, alcoxicarbonilo y

X significa el anión de un ácido inorgánico u orgánico.

20. Bajo radicales de alquilo son de comprender en la fórmula I, radicales de cadena rectilínea o ramificada con de 1 a 8 átomos de carbono, como por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, secubutilo, tercibutilo, n-pentilo, n-hexilo y n-octilo y los isómeros de los radicales de alquilo de C_5 - C_8 . En especial los radicales de alquilo inferiores, de cadena rectilínea o

25. ramificada, es decir aquellos con de 1 a 4 átomos de carbono que forman la parte de alquilo de radicales de alcoxilo, alquiltio. En los radicales de halogenoalquilo se trata de radicales con de 1 a 4 átomos de carbono, que pueden estar substituidos, una o varias veces, mediante halógeno,



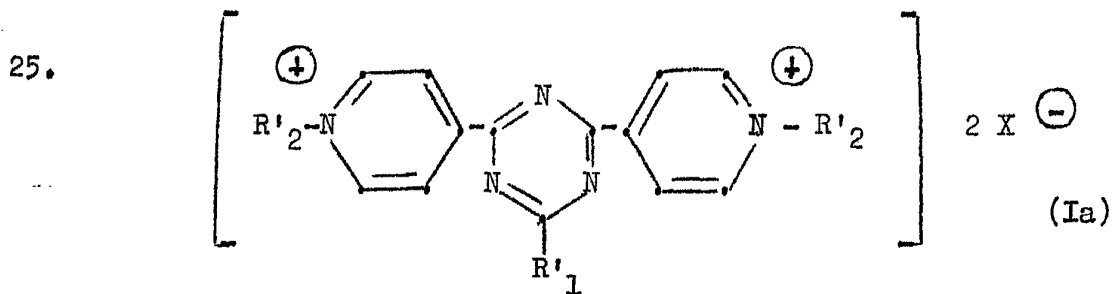
1972

409891

en especial fluor. Se cita en especial el grupo CF_3 . Los radicales de alqueniilo pueden ser de cadena rectilínea o ramificada y muestran de 3 a 7 átomos de carbono; pueden entrar en consideración los radicales de propeniilo, buteniilo, penteniilo, hexeniilo y hepteniilo, son ventajosos los radicales de aliilo y metaliilo. Para el símbolo X como el anión de un ácido inorgánico u orgánico pueden entrar en consideración por ejemplo los aniones de los ácidos siguientes: hidrácidos, como ácido clorhídrico o ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido fosfórico, ácido tiosulfúrico o ditiosulfúrico, ácido sulfúrico, ácido fluobórico (HBF₄), ácido perclórico, ácidos alquilsulfúricos, como ácido metilsulfúrico o etilsulfúrico, ácidos arilsulfúricos, como ácido bencensulfónico o ácido p-toluensulfónico, ácidos naftoicos, ácido benzoico, ácidos halobenzoicos, ácido acético, ácidos haloacéticos, ácido aminoacético, ácido propiónico, ácidos halopropiónicos, ácido butírico, ácido láctico, ácido esteárico, ácidos decarboxílicos alifáticos, como ácido oxálico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fluorsulfúrico, Además X puede representar el anión J₃ [⊖].

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Compuestos ventajosos de la fórmula I son los de la fórmula Ia



409891

- 4 -

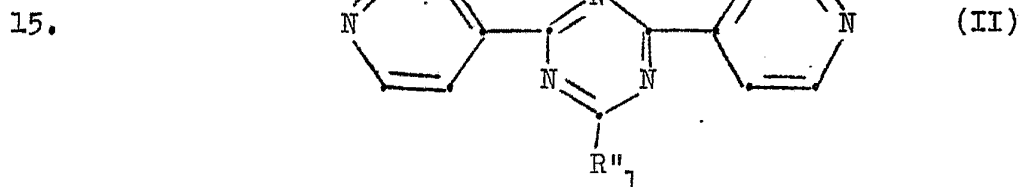


en la que

5. R'_1 significa hidrógeno o alquilo inferior, sobre todo metilo,
 R'_2 significa alquilo, sobre todo metilo o etilo y
 X^{\ominus} representa uno de los aniones de cloruro, bromuro, yorudo, metilsulfato ($CH_3OSO_2^{\ominus}$) o fluorsulfato (FSO_2^{\ominus}).

De los compuestos de la fórmula Ia interesan en especial aquellos con $R'_1 = \text{hidrógeno}$.

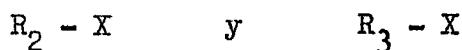
10. Las nuevas sales cuaternarias de la fórmula I se obtienen mediante cuaternización en sí conocida de las 2,4-dipiridil-s-triacinas en que se basan, de la fórmula II



20. en la que

R_1'' significa hidrógeno, alquilo inferior, alquilo inferior halogenosustituido, NH_2 , OH , fenilo, 4-piridilo.

25. Como agentes de cuaternización para la alquil(en)ación completa o en forma de fases se utilizan correspondientemente 1 ó 2 equivalentes molares del compuesto de la fórmula R_2X o bien un equivalente molar de cada uno de los compuestos de la fórmula





en donde

R_2 y R_3 tienen la significación indicada en la fórmula I y

5. X significa halógeno, alquilsulfoniloxilo, alcoxisulfoniloxilo, arilsulfoniloxilo, fluor-sulfoniloxilo.

10. En caso de que R_1 signifique OH, la alquilación puede realizarse en presencia de un equivalente molar de una base fuerte como alcoholato alcalino. Si R_1 " debe conducirse en su significación como 4-piridilo en el radical de 4-N-metilpiridilio, también debe cuaternizarse el radical de 4-piridilo en que se basa eventualmente en una reacción independiente con haluro de metilo o sulfato de dimetilo.

15. Es ventajoso realizar la cuaternización en presencia de un disolvente o diluyente inerte frente a los participantes en la reacción, como un hidrocarburo aromático, por ejemplo benceno, tolueno o xileno, un hidrocarburo clorado, por ejemplo clorobenceno, una amida de ácido N-alquilada, como dimetilformamida, sulfóxidos, como sulfóxido dimetílico, nitrilos como acetonitrilo, cetonas como acetona o metil-etilcetona, alcoholes, en especial alcoholes inferiores, éteres y compuestos etéreos, agua o mezcla de tales disolventes entre sí. Las temperaturas de cuaternización se encuentran entre -20° y $+250^\circ$. Los tiempos de reacción se encuentran entre 15 minutos y varios días y dependen esencialmente de la facultad de reacción de los participantes en la reacción y del disolvente utilizado.
20. Las sales cuaternarias obtenidas se hacen reaccionar eventualmente con objeto de intercambio del anión de un ácido
- 25.

409891



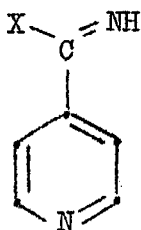
lo más posible fitotóxico con otros ácidos inorgánicos u orgánicos no fitotóxicos. Por ejemplo, puede intercambiarse el ión de halógeno de un haluro de piridilio cuaternario obtenido fácilmente por el anión de cada uno de los

5. otros ácidos inorgánicos u orgánicos cualesquiera, es decir

- a) mediante transformación del haluro en el hidróxido y a continuación neutralización con el ácido correspondiente,
- 10. b) mediante tratamiento del haluro o hidróxido con un intercambiador de aniones, o para el caso, en que esté presente un ión yoduro,
- c) mediante reacción con J_2 bajo formación de J_3^- .

15. Los productos intermedios de la fórmula general II se pueden preparar según varias variante de procedimiento.

- 1 o bien se hace reaccionar un mol de
- 1.1 4-aminidinopiridina (= 4 carbamimidolil-piridina) o
- 20. 1.2 una 4-alcoxicarbonimidolil-piridina



1.1 : X = NH₂

1.2 : X = -O-alquilo

25.

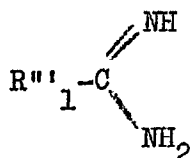
en presencia de un agente de acilación en un procedimiento de una o varias fases con un mol de 4-amidinopiridina, [J. org. Chem. 30, 707 (1965); J. Synth. Org. Chem. 27, 551 (1969)] o

409891

- 7 -



2 se hace reaccionar un mol de
2.1 urea, guanidina o amidina de la fórmula



5.

en una de las formas isómeras posibles, o

bien un mol de

2.2 un compuesto de la fórmula $R_1'' - CN$, en donde R_1'' significa alquilo inferior, fenilo o 4-piridilo, con 2 moles de 4-cianopiridina.

10.

Las reacciones de tipo 1 ó tipo 2 pueden realizarse en presencia o ausencia de un catalizador. El tipo 2 se realiza de preferencia en presencia de un catalizador. En calidad de catalizador pueden entrar en consideración ácidos, como ácidos minerales (ácido clorhídrico, ácido sulfúrico) o ácidos Lewis ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3), además bases, como aminas terciarias, hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos, hidruro de sodio y otros. La elección del catalizador depende en casos particulares de los participantes en la reacción.

15.

20.

En calidad de agentes de acilación pueden entrar en consideración según la reacción especial que corresponda, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, sales de clorimonio, amidinas y sus sales, cianuros alcalinos, cianuros arílicos, haluros de ácido, anhídridos de ácido, ortoésteres, aminoacetales, halocianógeno, fosgeno, etc.

25.

Los materiales de partida para el tipo de reacción 1 ó 2 son conocidos o pueden prepararse según métodos conocidos.

Así se conocen la 4-amidinopiridina y sus sales por

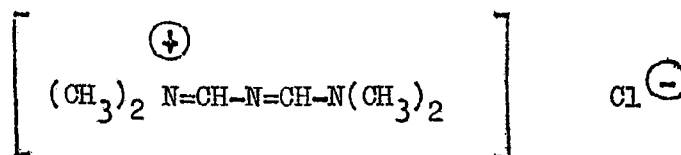
409891



J. Am. Chem. Soc. 75, 1933-1942 (1953) y J. Org. Chem. 19, 753-757 (1954). Este compuesto se obtiene al transformar 4-cianopiridina con un alcohol como etanol, en el imino-éter correspondiente (éster de ácido imídico) y éste se calienta con solución acuosa de cloruro amónico.

5. Los compuestos importantes que se utilizan como productos intermedios para las sales cuaternarias de la fórmula I, correspondientes a la fórmula II, en donde R₁" significa hidrógeno, se preparan ventajosamente mediante reacción de dos equivalentes molares de 4-amidinopiridina con un equivalente molar de agente de formilación en presencia de un disolvente. En calidad de agente de formilación pueden entrar en consideración por ejemplo ácido fórmico, formamida, éter de ácido fórmico, dialquilformamida, cloruro de cloro-N,N-dimetilformamidinio, formamidina, dimetilamino-bis (alcoxi)-metano, s-triacina o el cloruro de formilo que se forma intermediariamente de CO y HCl. Sin embargo es muy ventajosa en calidad de agente de formilación la sal de 4-azapropeniliden-amonio de la fórmula
- 10.
- 15.

20.



- (véase Angewandte Chemie 72, 959 (1960) que se obtiene mediante reacción de cloruro de tricianógeno con dimetilformamida a unos 50°C.
- 25.

La reacción de 4-amidino-piridina respectivamente sus sales con una sal de azapropeniliden-amonio se efectúa a temperaturas entre 130 y 200° en ausencia o presen-

409891



cia de un disolvente o diluyente.

- Los compuestos de la fórmula II utilizados como productos intermedios para sales cuaternarias de la fórmula I en los que R_1 " significa alquilo inferior, halógeno sustituido o fenilo, se preparan ventajosamente mediante reacción de dos equivalentes molares de clorhidrato de 4-amidinopiridina con un equivalente molar de un anhídrido de ácido $(R_1"-CO-)_2O$ en presencia de una base suave o también con un equivalente molar de una sal de la fórmula $R_1"-COO-$ alcalina. Las temperaturas de reacción se encuentran entre 50 y 150°C. [Chem. Ber. 11, 4 (1878); *ibid.* 23, 161 (1890)].
- 5.
- 10.

- Los compuestos de la fórmula II utilizados como productos intermedios para la sales cuaternarias de la fórmula I, en los que R_1 " significa OH o NH_2 , se preparan ventajosamente mediante reacción de 4-cianopiridina con urea o bien con guanidina (o clorhidrato de guanidina) en presencia de una base fuerte, como alcoholato alcalino, sodio o hidruro de sodio en un disolvente (alcohol, sulfóxido dimetílico). [J. Am. Chem. Soc. 81, 905 (1959)].
- 15.
- 20.

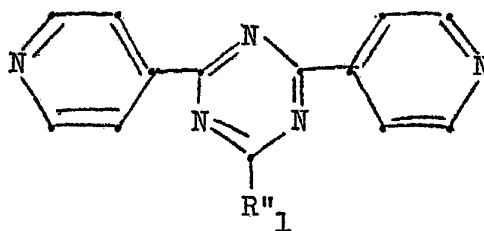
- El producto intermedio 2,4,6-tris(4-piridil)-2-triacina para la preparación de las sales cuaternarias correspondientes según la fórmula I se prepara mediante trimerización de 4-cianopiridina en presencia de por ejemplo hidruro sódico en la masa fundida [Chem. Commun. 1971, 498].
- 25.

Según los métodos indicados se pueden preparar por ejemplo los siguientes productos intermedios importantes de la fórmula II:

409891



5.



II

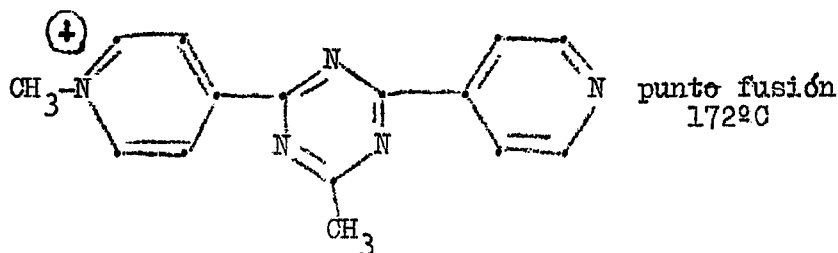
10.

R'' ₁	punto de fusión °C	R'' ₁	punto de fusión °C
H	186-187	4-piridilo	> 350
CH ₃	162-163	fenilo	298-300
C ₂ H ₅	141-144	CF ₃	152-157
NH ₂	310-312	n-C ₄ H ₉	110-115
OH	> 300		

15.

así como el producto intermedio de la fórmula

20.



punto fusión
172°C

25.

Los ejemplos siguientes ilustran las variantes de procedimiento unitarias para la preparación de los compuestos de la fórmula I. Las temperaturas se indican en grados Celsius.

Ejemplo 1

a) Se disolvieron 416 g de 4-cianopiridina (4,0 moles) en 1600 cc de metanol. A 15°C se adicionaron 4 g de sodio

409891



- en 400 cc de metanol seco. La temperatura se elevó hasta 30°C. La temperatura se mantuvo a 28-30°C con un baño de hielo. La mezcla reaccional se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. Luego se adicionaron 235,6 g de cloruro de amonio en 400 cc de agua. La temperatura se mantuvo ulteriormente a 28-30°C. La mezcla de reacción obtenida clara después de algún tiempo, se agitó a temperatura ambiente por la noche. Se separó un precipitado prácticamente incoloro. Se obtuvieron 540 g de clorhidrato de 4-amidino-
5. piridina. Punto de fusión: 248-250°C.
10. b) 97 g (0,615 moles) de clorhidrato de 4'-amidino-piridina y 127,5 g (0,778 moles) de cloruro de 3-dimetilamino-2-azaprop-2-en-1-iliden-dimetilamonio se mezclaron a fondo en un almirez. La mezcla de reacción se calentó durante 2
15. horas a 120°C y se espesó con ello. A continuación se calentó durante 18 horas a 140°C. La mezcla reaccional solidificada se trituró luego en forma de porciones con 1000 cc de agua. El precipitado se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el agua de lavado estuvo exenta de cloruro.
20. Se obtuvieron 65,4 g de 2,4-bis-(4'-piridil)-s-triacina, de punto de fusión 186-187°C.
- c) 23,5 g de 2,4-bis-(4-piridil)-s-triacina se disolvieron en 500 cc de metanol absoluto; a ello se adicionaron 31,2 g de yoduro de metilo y la mezcla se agitó a reflujo
25. durante unas 14 horas a 80°C. Luego se enfrió a 0°C y se filtró el residuo. Se obtuvieron 41,9 g de diyoduro de 2,4-bis-(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina con el punto de fusión 248-251°C.
- d) 62 g (0,263 moles) de 2,4-bis-(4-piridil)-s-triaci-

409891



- na se disolvieron en el matraz agitador en 800 cc de cloruro de metileno. A temperatura ambiente se adicionaron a gotas $\text{CH}_3\text{-O-SO}_2\text{-F}$ durante unos 30 minutos. La temperatura se dejó elevar a 33°C . Con un baño de hielo se mantuvo a $30\text{-}35^\circ\text{C}$. Se separó un precipitado gris. Se agitó ulteriormente a temperatura ambiente por la noche, y luego se filtró. Se obtuvieron 120,4 g de fluorosulfato de 2,4-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina, Punto de fusión $>220^\circ\text{C}$ (descomposición).
- 5.
10. e) 225 g de 2,4-bis(4-piridil)-s-triacina y 228 g de bromuro de metilo se calentaron a 80° durante 52 horas con 1000 cc de metanol en un autoclave a presión. Se obtuvieron 320 g de dibromuro de 2,4-bis(N'-metil-4-piridilio)-s-triacina, punto de fusión $>260^\circ$ (descomposición)
15. f) 15 g de 2,4-bis-(4-piridil)-s-triacina, 30 cc de sulfato dimetílico y 100 cc de metanol se calentaron a reflujo durante 24 horas. Tras el concentrado y tras el secado al alto vacío se obtuvieron 32 g de bis-metosulfato de 2,4-(bis-N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina como
20. aceite viscoso n_D^{20} 1,4942.

Ejemplo 2

- a) 78,5 g (0,5 moles) de clorhidrato de 4-amidino-piridina bien seca, 41 g (0,5 moles) de acetato sódico exento de agua y 600 cc de anhídrido de ácido acético se dispusieron conjuntamente en un matraz con agitador. Durante 2 horas se agitó a 180° . A continuación se destiló el anhídrido de ácido acético excedente. El residuo oleoso pardo se trató con 500 cc de agua y se filtró el precipitado voluminoso originado, se lavó varias veces
- 25.



- con agua destilada. Se obtuvieron 36 g de 2-metil-4,6-bis-(4-piridil)-s-triacina. Punto de fusión 162-163°C.
- b) 55 g (0,22 moles) de 2-metil-4,6-bis-(4-piridil)-s-triacina se suspendieron en el matraz con agitador con
5. 600 cc de metanol. A continuación se adicionaron 100 cc de yoduro de metilo y se calentó a reflujo durante 48 horas. Tras el enfriado a temperatura ambiente se filtró el precipitado. Se obtuvieron 105,3 g de diyoduro de 2-metil-4,6-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina, Punto de fusión > 285° (descomposición).
10. c) Se disolvieron 2,5 g (0,1 mol) de 2,4-bis(4-piridil)-6-metil-s-triacina en 25 cc de cloruro de metileno. A continuación se adicionaron 1,419 g (0,01 mol) de yoduro de metilo. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente, con lo que se separó un precipitado amarillo, que se filtró. Se obtuvieron 2,4 g de yoduro de 2-metil-4-(4'-piridil)-6-(N"-metil-4"-piridilio)-s-triacina, punto de fusión 284-287° (descomposición):
15. d) Se disolvieron bajo leve calentamiento 1,95 g (0,005 moles) de yoduro de 2-metil-4-(4'-piridil)-6-(N"-metil-4"-piridilio)-s-triacina en 150 cc de metanol. Luego se adicionaron 1,55 g (0,01 mol) de yoduro de etilo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 36 horas.
20. La solución clara obtenida se concentró luego hasta sequedad. El producto pardo rojizo originado se fijó seguidamente en unos 150 cc de cloruro de metileno, se agitó y filtró. Se obtuvieron 2,1 g de diyoduro de 2-metil-4-(N'-etil-4'-piridilio)-6-(N"-metil-4"-piridilio)-s-tria-
- 25.

409891

- 14 -



1972

cina, Punto de fusión 250-256° (descomposición).

Ejemplo 3

5. a) Se dispusieron 157 g (0,1 mol) de clorhidrato de 4-aminopiridina y 120 cc de anhídrido de ácido propiónico. Se adicionaron bajo agitación 8,2 g (0,1 mol) de acetato sódico (exento de agua). Se calentó durante 2 horas a 180°. El anhídrido en exceso se destiló al alto vacío. El residuo, un aceite pardo, se cromatografió sobre una columna de gel de sílice. Se obtuvo un producto bruto,
10. que recristalizó en acetato de etilo. Rendimiento 1,8 g de 2-etil-4,6-bis(4'-piridil)-s-triacina, punto de fusión 141-144°.
15. b) Se disolvieron 1,1 g (0,00417 moles) de 2-etil-4,6-bis-(4'-piridil)-s-triacina en 15 cc de metanol. Luego se adicionaron 4,52 g (0,0319 moles) de yoduro de metilo y se calentó a reflujo durante 48 horas. El precipitado pardo rojizo se filtró, y se lavó tres veces con unos 10 cc de éter. Se obtuvieron 1,9 g de diyoduro de 2-etil-4,6-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina, punto de fusión
20. 286-290° (descomposición).
25. c) Se dispusieron 8,2 g (0,1 moles) de acetato sódico con 100 cc de anhídrido de ácido valeriánico. Luego se adicionó clorhidrato de 4-aminopiridina. La mezcla de reacción se agitó durante 16 horas a 180°, con lo que se originó un producto viscoso, de color pardo. Este se fijó en 500 cc de agua, que se extrajo tres veces con 250 cc de cloruro de metileno cada vez. Los extractos reunidos se lavaron con solución diluida de NaHCO₃ y se secó sobre sulfato magnésico. Tras el concentrado se obtuvieron

409891



- 101,2 g de un aceite pardo, que se purificó mediante cromatografía de columna, Se originaron 6,1 g de un producto, del que mediante recristalización en isopropanol se obtuvieron 1,4 g de 2-n-butil-4,6-bis(4'-piridil)-s-triacina. Punto de fusión 110-115°.
5. d) Se disolvieron 1,2 g de 2-n-butil-4,6-bis(4'-piridil)-s-triacina en 15 cc de metanol y se trató con 2 cc de yoduro de metilo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 24 horas con lo que originó un precipitado rojo oscuro, que se filtró y se lavó dos veces con 30 cc de acetona aproximadamente. Se obtuvieron 2,0 g de diyoduro de 2-n-butil-4,6-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina, punto de fusión 285-290° (descomposición).
- 10.

Ejemplo 4

15. a) Se disolvieron 9,5 g de clorhidrato de guanidina en 100 cc de alcohol absoluto. Se adicionaron en forma de porciones bajo agitación y refrigeración 2,3 g de sodio. Se filtró del cloruro de sodio precipitado. El filtrado se trató con 10,4 g de 4-cianopiridina y se calentó a reflujo durante 15 horas. Tras el enfriado a 5° se filtró. El producto sólido se hirvió durante 2 horas y se filtró una vez más. Se obtuvieron 3,3 g de 2-amino-4,6-bis(4'-piridil)-s-triacina, punto de fusión 310-312°C.
20. b) Se calentaron a reflujo por 72 horas 22 g de 2-amino-4,6-bis(4'-piridil)-s-triacina, 15 g de yoduro de metilo y una mezcla de 100 cc de sulfóxido dimetílico y 150 cc de metanol. El precipitado originado se filtró caliente. Se obtuvieron 11,8 g de diyoduro de 2-amino-4,6-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina, punto de fusión > 300°.
- 25.

409891

21 DIC.



Ejemplo 5

5. a) 20,8 (0,2 moles) de 4-cianopiridina, 6,1 g (0,1 mol) de urea y 2,4 g de NaH (0,1 mol) se agitaron en 200 cc de sulfóxido dimetílico (absoluto) primero durante 3 horas a temperatura ambiente, y luego durante 33 horas a 110° de temperatura de baño. La mezcla de reacción se concentró a una temperatura de baño de 90-95°. El residuo se agitó con 200 cc de acetona y 200 cc de etanol y se filtró. Se obtuvieron 18,3 g de 2-hidroxi-4,6-bis(4'-piridil)-s-triacina, punto de fusión > 200°.
10. b) Se dispusieron 2,5 g (0,01 mol) de 2-hidroxi-4,6-bis(4'-piridil)-s-triacina en 30 cc de metanol. A ello se adicionaron 5 g de yoduro de metilo, y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 30 horas. El producto final precipitado se filtró y se lavó dos veces con unos 30 cc de metanol. Se obtuvieron 2,7 g de diyoduro de 2-hidroxi-4,6-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina, punto de fusión > 300°.
- 15.

Ejemplo 6

20. a) Se dispusieron 12 g de 4-cianopiridina en un matraz con agitador bajo atmósfera de nitrógeno. A ello se adicionaron 0,2 g de hidruro sódico. Se mantuvo durante 5 horas la temperatura a 160-165°. El precipitado originado se filtró, se deslió tres veces con 100 cc de acetona cada vez y se filtró de nuevo. Se obtuvieron 9,3 g de 2,4,6-tris(4'-piridil)-s-triacina, punto de fusión > 340°.
25. b) 9 g de 2,4,6-tris(4'-piridil)-s-triacina se calentaron a reflujo por 96 horas con 30 cc de yoduro de metilo en 30 cc de metanol. De la solución concentrada precipi-

409891



1972

tó 21,8 g de triyoduro de 2,4,6-tris(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina, punto de fusión > 260°.

- c) Se disolvieron parcialmente 3,12 g (0,01 mol) de 2,4,6-tris(4'-piridil)-s-triacina en 100 cc de sulfóxido de dimetilo. Tras la filtración, la solución se trató con 2,8 g (0,02 moles) de yoduro de metilo y se agitó durante 24 horas a 80°. Precipitaron 1,9 g de diyoduro de 2-(4'-piridil)-4,6-bis(N"-metil-4"-piridilio)-s-triacina, punto de fusión > 310°, como precipitado rojo oscuro.

Ejemplo 7

- a) Se dispusieron 8,2 g (0,1 mol) de acetato sódico en 100 cc de anhídrido de ácido benzoico. A ello se adicionaron 15,76 g (0,1 mol) de clorhidrato de 4-amidinopiridina. La mezcla se calentó durante 18 horas a 180°, luego se fijó en 300-400 cc de metanol y se filtró de las partes no disueltas. El residuo del filtro se lavó hasta exento de cloruro 3 veces con 50 cc de metanol cada vez y luego cuatro veces con 50 cc de agua cada vez. Se obtuvieron 9,4 g de 2-fenil-4,6-bis(4'-piridil)-s-triacina, punto de fusión 298-300°.
- b) Se adicionaron 5,96 g (0,042 moles) de yoduro de metilo a una solución de 3,11 g (0,01 mol) de 2-fenil-4,6-(4'-piridil)-s-triacina en 100 cc de sulfóxido dimetílico. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a una temperatura de baño de 80°. Tras el enfriado se obtuvieron 4,8 g de diyoduro de 2-fenil-4,6-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina, punto de fusión > 310°.

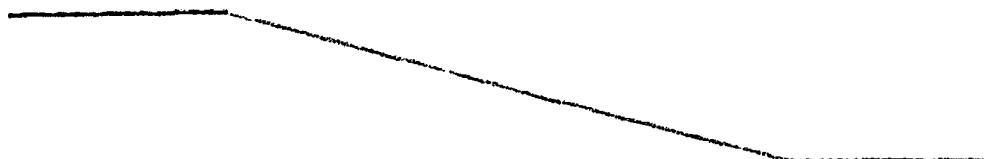
409891



Ejemplo 8

- a) Se adicionaron a 80° 15,75 g (0,1 mol) de clorhidrato de 4-amidino-piridina a una mezcla de 8,2 g (0,1 mol) de acetato sódico y 65 cc de anhídrido de ácido trifluoroacético. La mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas a 100°C en el tubo cerrado a la lámpara y se concentró tras conservación en el evaporador rotativo. Después de la adición de agua precipitó del residuo un aceite pardo, que se excluyó. La solución restante se extrajo tres veces con 150 cc de cloruro de metileno cada vez. Los extractos reunidos se lavaron al principio con solución de NaHCO₃ y luego con agua y luego se secó sobre sulfato de magnesio. Tras el concentrado de la solución se obtuvieron 1,8 g de 2-trifluorometil-4,6-bis(4'-piridil)-s-triacina, punto de fusión 152-157°.
- b) Una mezcla, que consta de 1,5 g (0,00495 moles) de 2-trifluorometil-4,6-bis(4'-piridil)-s-triacina, 30 cc de metanol y 2 g (0,0141 moles) de yoduro de metilo se calentó a reflujo durante 30 horas, luego se concentró en el evaporador rotativo, se enfrió y filtró. El precipitado se lavó con benceno, se obtuvieron 2,26 g de diyoduro de 2-trifluorometil-4,6-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina, punto de fusión > 300°.

Según uno de los métodos indicados en los ejemplos 1 a 8, se prepararon asimismo los compuestos siguientes:



409891

21010



	Compuesto	Punto de fusión índice de refracción
5.	diyoduro de 2,4-bis-(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina	250°
	diyoduro de 2,4-bis-(N'-etil-4'-piridilio)-s-triacina	160°
	diyoduro de 2,4-bis-(N'-isopropil-4'-piridilio)-s-triacina	210°
10.	dicloruro de 2,4-bis-(N'-etoxicarbonilmetil-4'-piridilio)-s-triacina	n _D ²⁰ 1.5430
	diyoduro de 2,4-bis-(N'-n-propil-4'-piridilio)-s-triacina	160°-162°
	bis-triyoduro de 2,4-bis-(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina (J ₃ (-))	200°
15.	dibromuro de 2,4-bis-(N'-cloroetil-4'-piridilio)-s-triacina	160-162°
	dicloruro de 2,4-bis-(N'-metoximetil-4'-piridilio)-s-triacina	299-301°
	dicloruro de 2,4-bis-(N'-metiltioetil-4'-piridilio)-s-triacina	n _D ²⁰ 1.5580
	dicloruro de 2,4-bis-(N'-cianometil-4'-piridilio)-s-triacina	210° (descomposición)
20.	diyoduro de 2,4-bis-(N'-n-octil-4'-piridilio)-s-triacina	> 250°
	dibromuro de 2,4-bis-(N'-gamma-cloropropil-4'-piridilio)-s-triacina	250°
	dicloruro de 2,4-bis-(N'-alil-4'-piridilio)-s-triacina	70-80° (descomposición)
25.	diyoduro de 2,4-bis-(N'-etil-4'-piridilio)-6-metil-s-triacina	125° (descomposición)
	diyoduro de 2,4-bis-(N'-n-propil-4'-piridilio)-6-metil-s-triacina	> 110° (descomposición)

409891



Tabla (continuación)

Compuesto	Punto de fusión
5. diyoduro de 2,4-bis-(N'-isopropil-4'-piridilio)-6-metil-s-triacina	> 225° (descomposición)
diyoduro de 2,4-bis-(N'-n-octil-4'-piridilio)-6-metil-s-triacina	> 160° (descomposición)
10. dicloruro de 2,4-bis-(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina	> 270°

La aplicabilidad técnicas de las nuevas sales cuaternarias de la fórmula I depende de sus propiedades de influenciar a las plantas, los rendimientos de crecimiento o los rendimientos de calidad originados en los productos cosechados de las plantas útiles o que se utilizan directamente para la mejora de la cosecha. Las bis(piridilio)-s-triacinas de la fórmula I son en especial apropiadas para el defoliado y desecado de partes aéreas de las plantas en tipos de plantas particulares, por ejemplo en algodón, leguminosas, sorgo, soja, patatas, vides, o apropiados asimismo para el defoliado de arbustos o árboles que están señalados para su expedición, Los compuestos actúan en dosis de aplicación más pequeñas para proporcionar una abscisión de frutos como cítricos, cerezas, vides, ciruelas, bayas, y nueces. Otra propiedad es la influencia a la facultad de almacenado de las materias contenidas en las plantas y que con ello se impida el catabolismo conjunto de tales materias. Como ejemplo es de citar la elevación del contenido de almi-



- dón en tubérculos de patata o la elevación del contenido de azúcar en remolachas azucareras o caña de azúcar. En especial es de citar la maduración de la caña de azúcar en la que en conexión con la supresión de nuevos brotes de las partes de plantas se impide el catabolismo indeseado de la sucrosa. Los compuestos de la fórmula I poseen asimismo acción herbicida selectiva, sobre todo como herbicidas por contacto.
- 5.

- La variedad de la influencia sobre las plantas se aclara en los ejemplos siguientes.
- 10.

Ejemplo 9

Defoliación sobre plantas de algodón

- Sobre una franja de un campo de algodón con cápsulas de simiento abiertas del 70 a 80% se roció una solución de materia activa al 5% en una dosis de aplicación de 1 kg, 0,5 kg y 0,25 kg por hectárea. Como sustancias de comparación se utilizaron los productos del mercado conocidos como defoliantes DEF (= tri-n-butil9tritifosfato), folex (= tri-n-butil-tritifosfito), así como el compuesto diyoduro de 2,5-bis(N'-metil-4'-piridinio)-1,3,4-tiadiazol, conocido por la patente francesa número 1.547.531, de la fórmula A
- 15.
- 20.



Las evaluaciones 1 y 2 se efectuaron después de 7 y 14 días y condujeron a los resultados siguientes.

409891

- 22 -



Compuesto	evaluación después de días		
	kg AS/ha	7	14
5. diyoduro de 2,4-bis(N'-n-propil-4'-piridilio)-s-triacinas	1,0	3	1
	0,5	7	2
	0,25	7	3
diyoduro de 2,4-bis(N'-etil-4'-piridilio)-s-triacina	1,0	2	1
	0,5	2	2
	0,25	4	2
10. diyoduro de 2,4-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina	1,0	2	1
	0,5	2	1
	0,25	5	2
dibromuro de 2,4-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina	1,0	2	1
	0,5	2	1
	0,25	2	2
15. DEF	1,0	7	1
	0,5	7	3
	0,25	7	3
Folex	1,0	8	2
	0,5	7	1
	0,25	7	2
A	1,0	4	2
	0,5	7	3
	0,25	9	3

20.

Notas: 9 = 0 a 11% de defoliación

8 = 12 a 22% de defoliación

7 = 23 a 33% de defoliación

: : : :

25.

1 = 89 a 100% de defoliación

Ejemplo 10Deseccación de plantas vivaces de patata

En dos ensayos paralelos se rociaron con solución de materia activa parcelas de un tamaño 2,5 x 10 m² con

409891



patatas de la clase "Bintje", que se encontraban de 2 a 3 semanas antes de la madurez para la cosecha. La aplicación se efectuó con unos 1000 litros de caldo de rociado por hectárea en dosis de aplicación de 5 kg, 2,5 kg y

5. 1,25 kg por hectárea, Como compuesto de comparación se utilizó el 2-metil-4,6-dinitrofenol (= DNOC) adquirible en el mercado como desecante. La primera y la segunda evaluación después de 7 y 14 días dió el siguiente cuadro:

10.

Compuesto	evaluación después de días		
	kg AS/ha	7	14
15. diyoduro de 2,4-bis(N'-etil-4'-piridilio)-s-triacina	5,0	4,5	1
	2,5	7,5	2
	1,25	8,5	4
dibromuro de 2,4-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina	5,0	3,5	1
	2,5	5,5	1
	1,25	7	1,5
DNOC	5,0	4	2
	2,5	8	5,5

20.

Notas: 1 = plantas totalmente secadas sobre la tierra
9 = ninguna acción
2-8 = etapas intermedias del secado.

Ejemplo 11

25.

Abscisión de cítricos

En el invernadero se disponen en macetas plantas de Citrus sinensis. Después del cultivo se cortaron ramas de aproximadamente 35 cm de longitud, de las cuales se eliminó totalmente la estopa de la hoja, totalmente el vástago

409891



- lateral y la mayor parte del peciolo, de forma que la rama llevaba todavía solamente dos peciolos. Cada dos ramas se rocían con una concentración de materia activa y se disponen unitariamente en una cámara climática en un matraz de Erlenmeyer con agua corriente a 21°C y 75% de humedad relativa del aire. Las ramas se mantienen durante unas 10,5 horas por día a la luz (unos 20.000 luxes). La evaluación sobre la abscisión de las 16 partes de hoja por concentración de materia activa se efectúa después de 3 y 4 días y se acepta como un influjo directo sobre la abscisión de frutos cítricos.

Compuesto	concentración [ppm]	tallos marchitados después de	
		3 días	4 días
15. dibromuro de 2,4-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina	4000	15	16
	2000	14	16
diyoduro de 2m4-bis(N'-n-propil-4'-piridilio)-s-triacina	4000	4	12
	2000	2	8
20. dicloruro de 2,4-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina	4000	12	16
	2000	8	13

Ejemplo 12

Aplicación sobre caña de azúcar

25. Cada 15 plantas de caña de azúcar de 21 a 24 meses de edad se tratan con una solución de materia activa acuosa. La dosis de solución con 38 mg de materia activa por planta (= 3,5 kg/ha) se disponen en los peciolos de hojas de las plantas. La cosecha se efectúa en un ensayo des-

409891

- 25 -



- pués de 4 semanas, en el otro después de 5 semanas. Para la determinación del influjo de la substancia activa sobre el contenido de azúcar se mide polarimétricamente el jugo de prensado y en comparación al jugo de prensado de las plantas no tratadas. Como comparación se utilizó la substancia activa ácido 2,3,6-triclorobenzoico conocida por la patente estadounidense número 3.245.775 y recomendada para el tratamiento de la caña de azúcar.

10.	Compuesto	contenido de azúcar en el jugo de prensado después de	
		4 semanas	5 semanas
15.	diyoduro de 2-4-bis(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina	9.8 %	10.9 %
	ácido 2,3,6-triclorobenzoico	9.3 %	10.2 %
	controles no tratados	8.8 %	8.8 %

- Los agentes según la invención tienen o las nuevas materias activas solas o en combinación con otras materias activas biocidas. De esta forma se puede ampliar y mejorar su espectro de acción y acomodarse a circunstancias exteriores dadas. De preferencia los agentes según la invención contienen adicionalmente materias activas, que son apropiadas para defoliar, desecar y como herbicidas por contacto. Así los nuevos agentes pueden contener por ejemplo los compuestos siguientes de acción defoliante y/o desecante:

Compuestos inorgánicos

Cianamida cálcica,
cianamida sódica,

409891

- 26 -



- cianamida,
clorato sódico,
mezcla de clorato sódico y de hidrofascato amónico,
clorato magnésico
yoduro potásico,
5. yoduro sódico,
nitrato amónico,
urea,
arsenito sódico,
trioxido de arsenio,
10. ácido cacodílico,
tiocianato alcalino o
tiocianato amonico.

Alcoholes, fenoles y eteres

- 1,4-butindiol,
15. 2-butiltio-benzotiazol,
2-viriltio-benzotiazol,
2-heptiltio-benzotiazol,
2,4-nitro-6-secubutilfenol,
pentaclorofenol,
20. floruro 4-hidroxibencensulfonilico,
hexafluoroacetona,
1-metil-4-clorobencimidazolona,
4-isotiociano-dimetilanilina,
sales de N,N'-dimetil-pirididilio,
25. sales de N,N'-etilendipiridilio,
sales de ácido beta-cloro-acrilico,
ácido beta-tricloroacetil-alfa,beta-dicloroacrilico,
ácido undecilenico,

409891



1972

- ditio-bis(O-etil-tionofórmato),
ditio-bis(O-metiltionofórmato),
ácido 7-oxahidro-[2,2,1]-heptan-2,3-dicarboxílico y
sus sales,
5. etilxantato sódico,
diamida de ácido N,N'-dietil-S-(dietil-amino-tiolo-
fosfórico,
tris-butiltiofosfina,
ácido S,S,S,-trisbutil-tritio-fosfórico,
10. ácido beta-cloroetil-fosfónico,
Además, en los nuevos agentes pueden estar conteni-
dos todavía herbicidas por contactos de las clases de
compuestos siguientes:
- carbamatos,
15. tiolcarbamatos,
ditiocarbamatos,
ureas,
tioureas,
isoureas,
20. derivados de ácido xantogénico,
ácidos carboxílicos alifáticos, sales, esteres,
ácidos carboxílicos aromáticos, sales, esteres,
ácidos fenoxicarboxílicos, sales, esteres,
amidas, anilidas, amidas de ácido carboxílico,
25. nitrilos,
fenoles,
fenolatos,
esteres fenolicos,
eter difenilico,

409891

- 28 -



5. derivados de piridina,
sales de dipiridilio,
derivados de piridazona,
derivados de uracilo,
derivados de imidazol,
derivados de bencimidazol,
derivados de tiazol,
derivados de benzotiazol,
derivados de triacina,
10. derivados de tiadiazol,
derivados de benzotiadiazol,
derivados de oxdiacina,
derivados de tiadiacina,
derivados de oxdiazol,
15. hidrocarburos clorados,
alcoholes,
aldehidos,
cetonas,
nitro-anilinas,
20. otras sales cuaternarias,
derivados de ácido sulfónico,
compuestos de fosforo,,
compuestos inorgánicos,

25. La preparación de agentes según la invención se realiza de manera ya conocida por mezcla y molturación intimas de las materias activas dela fórmula I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Estas pueden hallarse y aplicarse en

409891

- 29 -



las formas de elaboración siguientes:

- Preparación solidas: agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos:
5. Concentrados de materia activa dispersables en agua: polvos para aspersiones (polveros humectables), pastas y emulsiones:
10. preparaciones líquidas: soluciones

15. Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados) se mezclan las materias activas con materias de vehículo inertes. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol, el loes, la creta, la piedra caliza, la calcita, el ataclay, la dolimita, la tierra fósil, el ácido silícico precipitado,
20. los silicatos alcalino-térreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, las materias sintéticas molidas, los abonos, como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrito amónico y la
25. urea), productos vegetales molidos (como harina de cereales, harina de corteza de árbol, aserrín de madera y harina de cáscara de nuez), polvo de celulosa, residuos de las extracciones vegetales, carbón activo, etc., separadamente o en mezcla entre si.

409891

- 30 -



5. El tamaño granular de las materias de vehículo asciende para los agentes de espolvoreo convenientemente hasta aproximadamente 0,1 mm, para los agentes de esparcimiento aproximadamente de 0,075 a 0,2 mm y para los granulados a 0,2 mm o mas.

Las concentraciones de materia activa en las preparaciones sólidas asciende de 0,5 a 80%.

10. A estas mezclas se puede adicionar además de las materias activas, aditivos estabilizantes y/o materias no ionicas, anionactivas y cationactivas, que mejoran por ejemplo la fijación de las materias activas sobre plantas y partes de plantas (fijadores y adhesivos) y/o aseguran mejor humectabilidad (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes). Como adhesivos entran en cuenta por

15. ejemplo los siguientes: mezcla de oleina y cal; derivados de celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa); éteres hidroxietilenglicólicos de mono- y di-alquilfenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 ó 9 átomos de carbono en la radical alquílico,

20. ácido ligninsulfónico y sus sales alcalinas y alcalinotérreas; éteres polietilenglicólicos ("carbowaxes"); éteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la parte de alcohol graso; productos de

25. condensación de óxido de etileno con óxido de propileno, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea/formaldohido, así como productos de látex.

Los concentrados de materia activa dispersables en



- agua, o sea los polvos de aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, eventuales aditivos que estabilizan la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes oscila desde 5 a 80%.
- 5.
10. Los polvos para aspersiones (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. En calidad de materias de vehículo entran en
15. cuenta, por ejemplo, las que se han mencionado antes para las preparaciones sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído; sales alcalinas, amónicas y alcalino-térreas del ácido ligninsulfónico; sulfonatos alquilarílicos; sales alcalinas y alcalino-térreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico; sulfatos de
20. alcohol graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles, y octadecanoles sulfatados y las sales de óteres glicólicos sulfatados de alcohol graso, la sal sódica de la oleilmotiltaurida; los acetilenglicoles dterciarios,
- 25.

409891

- 32 -



el cloruro de dialquildilaurilamonio y las sales alcalinas y alcalino-térreas de ácido graso.

En calidad de agentes antiespumantes entran en consideración, por ejemplo las siliconas.

5. Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los suplementos reseñados antes de manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebase de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y, en las pastas, de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean agentes dispersantes como los que se han señalado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes están indicados, por ejemplo, los alcoholes, el benceno, los xilonos, el tolueno, el sulfóxido de dimetilo, las amidas N,N-dialquiladas, los N-óxidos de aminas, en especial trialquilaminas, y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120° a 350°. Los disolventes deben ser practicamente inodoros, no fitotóxicos e inertes frente a las materias activas y no deben ser fácilmente combustibles.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los agentes de este invento pueden aplicarse además en forma de soluciones, Para ello se disuelve la materia activa, o varias de las materias activas de la fórmula I, en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes, agua o mezclas de disolventes orgánicos con agua.
25. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse solos o en mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, aceites minerales, alcoholes, sulfóxidos dialquílicos, como sulfóxido dimetili-

409891



oo, amidas N,N-dialquiladas, como dimetilformamida, las soluciones deben contener las materias activas en un intervalo de concentración de 1 a 20%. Estas soluciones pueden administrarse con ayuda de un gas impulsor (como spray) o con rociadores especiales (como serosoles).

5.

A los agentes según la invención descritos se pueden mezclar otras materias activas biocidas o agentes. Asi, los nuevos agentes pueden contener además de los compuestos citados de la fórmula general I, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas para ampliar el espectro de acción. Los agentes según la invención pueden contener además todavía abonos para plantas, microelementos, etc. Además, los nuevos agentes todavía pueden contener aditivos que estabilicen las materias activas.

10.

15.

A continuación se describen formas de preparación de las nuevas materias activas de la fórmula general I, Las partes significan partes en peso.

Concentrado en polvo

20.

Para la preparación de un concentrado en polvo al 10% se mezclan y muelen entre si íntimamente

10 partes de dibromuro de 2,4-bis-(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina,

0,6 partes de dibutilnaftilsulfonato de sodio,

25.

1 parte de condensado 3:2:1 de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehido,

10 partes de silicato de sodio y aluminio,

78,4 partes de caolín.

Polvo para aspersiones

Para la preparación de a) un polvo para aspersiones

409891

- 34 -



al 50%, b) un polvo para aspersiones al 25% y c) un polvo para aspersiones al 10% se utilizan los componentes siguientes:

5. a) 50 partes de diyoduro de 2,4-bis-(N'-etil-4'-piridilio)-s-triacina,
5 partes de dibutilnaftilsulfonato de sodio,
3 partes de condensado 3:2:1 de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehido,
20 partes de caolín,
10. 22 partes de creta de champagne;
b) 25 partes de diyoduro de 2,4-bis-(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina,
5 partes de sal sódica de oleilmetiltaurida,
2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehido,
15. 0,5 partes de carboximetilcelulosa,
5 partes de silicato neutro de potasio y aluminio,
62 partes de caolín;
c) 10 partes de dicloruro de 2,4-bis-(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina,
20. 3 partes de mezcla de sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehido,
25. 82 partes de caolín.

La materia activa indicada se esparce sobre las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele. Se obtiene un polvo para aspersiones de humectabilidad y suspendabilidad excelen-



tes. De tales polvos para aspersiones pueden obtenerse mediante dilución con agua, suspensiones de cualquier concentración de materia activa que se desee.

Pastas

5. Para la preparación de una pasta al 45% se utiliza las materias siguientes:
- 45 partes de diioduro de 2,4-bis-(N'-metil-4'-piridilio)-s-triacina,
 - 5 partes de silicato de sodio y aluminio,
 - 10. 14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
 - 1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de óxido de etileno,
 - 2 partes de aceite de husos
 - 15. 10 partes de polietilenglicol,
 - 23 partes de agua.

- La materia activa se mezcla y muele intimamente con los aditivos en dispositivos apropiados para ello. Se obtiene una pasta, a partir de la cual se pueden preparar
20. mediante dilución con agua suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrados de emulsión

- Para la preparación de un concentrado de emulsión al 25% se mezclan entre si
25. 25 partes de dibromuro de 2,4-bis(N'-etil-4'-piridilio)-s-triacina,
- 5 partes de una mezcla de polioxietileno de nonilfenol y dodecibencensulfonato cálcico,
 - 35 partes de 3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona,

409891

- 36 -

409891

23



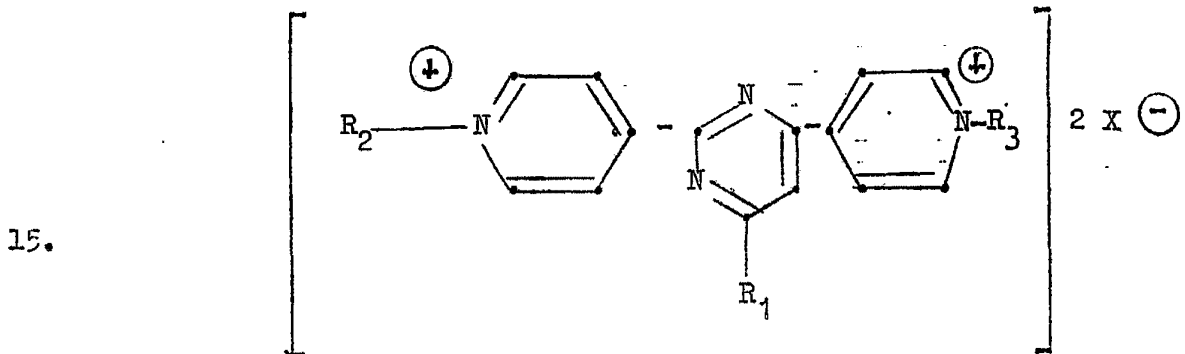
35 partes de dimetilformamida.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentraciones apropiadas.

REIVINDICACIONES

5. 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 18.819/71 del 22 de diciembre de 1971.

- 1.- Procedimiento para la preparación de sales cuaternarias de piridilio-s-triacina, de la fórmula
- 10.



en la que

- 20.
- R_1 significa hidrógeno, alquilo inferior, alquilo inferior halógeno substituido, NH_2 , OH, fenilo, 4-piridilio o N'-metil-4-piridilio,

- 25.
- R_2 y R_3 significan, independientemente entre si, alquilo, alquenoilo, un radical de alquilo substituido mediante halógeno, alco-xilo, alquiltio, ciano, alcocarbonilo, y

X^{\ominus} representa el anión de un ácido inorgánico u orgánico,

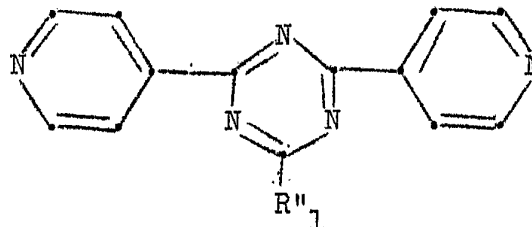
constituyentes de la materia activa en agentes para influen-



409891

ciar el desarrollo de las plantas, caracterizado porque se hace reaccionar en un paso de reacción o en forma de etapas 2,4-dipiridilio-s-triacinas de la fórmula

5.



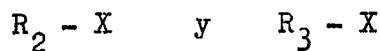
10.

en la que

R_1'' significa hidrógeno, alquilo inferior, alquilo inferior halógeno substituido, NH_2 , OH, fenilo, 4-piridilo,

15.

con dos equivalentes molares de un agente de cuaternización de la fórmula R_2-X o bien con un equivalente molar de cada uno de los agentes de cuaternización de las fórmulas



20.

en las que

R_2 y R_3 tienen la significación arriba indicada y

X significa halógeno, alcoxisulfoniloxilo, alquilsulfoniloxilo,

25.

bajo transformación eventualmente independiente de un radical 4-piridílico posible para R_1'' con un equivalente molar de haluro de metilo o sulfato de dime-tilo en el grupo de N'-metil-4'-piridilo, y si se desea, el anión X se intercambia subsiguientemente



con el anión de otro ácido inorgánico u orgánico.

2.- Procedimiento para la preparación de sales cuaternarias de piridilio-s-triacina.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 38 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 23 de Diciembre de 1972.

p.a.

JAME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO