

410287



P.- 52.995

PRL/CAW/GHK Case
516/517
Alkoxy carbamoil-

Triazole Herbicides

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

1^{er}. CERTIFICADO DE ADICION
en ESPAÑA

Int. Cl.: C07D // A01N

A nombre de THE BOOTS COMPANY LIMITED

entidad británica

establecida en 1 Thane Road West, Nottingham, Inglaterra.

Por: Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
Principal nº 398.531, solicitada el 31 de di-
ciembre de 1.971, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS
1,2,4-TRIAZOLES"

(Clase Internacional C07d, A01n)

410287

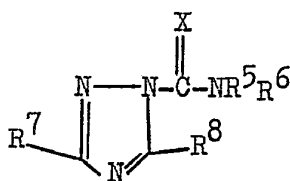
30 000



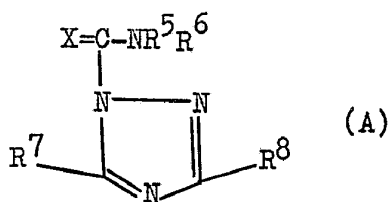
Esta invención se refiere a compuestos químicos nuevos con actividad herbicida, a composiciones herbicidas que contienen los compuestos nuevos como ingredientes activos y al uso de los compuestos para la represión de malas hierbas.

En la Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU. Nº 3.308.131, se describe un grupo extenso de 1,2,4-triazoles de fórmulas generales isómeras

10



y



15

en las que X es oxígeno o azufre, R⁵ y R⁶ son grupos alifáticos que juntos contienen hasta 14 átomos de carbono y que pueden estar unidos formando un anillo heterocíclico con el átomo de nitrógeno del grupo carbamoilo, y R⁷ y R⁸, que juntos contienen hasta 14 átomos de carbono, están exentos de insaturación alifática y se seleccionan entre hidrógeno, halógeno, sulfonilo, mercapto, ciano, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, nitrohidrocarbilo, hidrocarbilo, carbonilhidrocarbilo, hidrocarbilsulfonilo, hidrocarbilmercapto, nitrohidrocarbilmercapto, halohidrocarbilmercapto, aminohidrocarbilmercapto e hidrocarbilo-

25

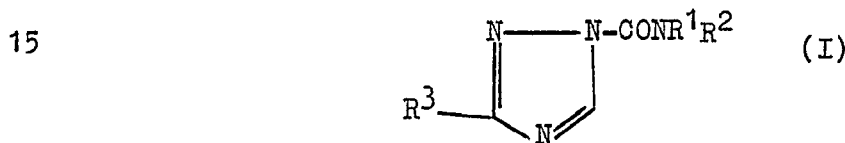
410287



xihidrocarbilo. Se establece que los compuestos de este grupo son insecticidas eficaces, en particular contra ácaros y áfidos. Además, se establece que algunos de los compuestos tienen propiedades analgésicas.

5 Se ha descubierto actualmente que un grupo relativamente pequeño de nuevos 1,2,4-triazoles, algunos de cuyos compuestos están incluidos en el grupo extenso de 1,2,4-triazoles antes definido, posee propiedades herbicidas ventajosas y valiosas. Los nuevos 1,2,4-triazoles son 1-(carbamoilo disustituido en el N)-1,2,4-triazoles
10 con una función de azufre en la posición 3.

La invención proporciona compuestos de fórmula general



en la que R³ es alcohilsulfonilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, alqueniloxialcohiltio que contiene de 4 a
20 6 átomos de carbono, alcoxialcohilsulfinilo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, alcoxialcohilsulfonilo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, haloalcohilsulfinilo que contiene de 2 a 5 átomos de carbono o haloalcohilsulfonilo
25 que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, R¹ es alcoholo

410287



que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, alilo, 2-metil-
alilo, alcoxialcohilo que contiene de 2 a 6 átomos de
carbono, alqueniloxialcohilo que contiene de 4 a 6 áto-
mos de carbono, haloalcohilo que contiene de 2 a 6 áto-
5 mos de carbono, 2-haloalilo ó 2,3-dihaloalilo, y R^2 es
alcohilo que contiene 2 ó 3 átomos de carbono, alilo,
2-metilalilo, prop-2-inilo, alcoxialcohilo que contie-
ne 2,3 ó 4 átomos de carbono, haloalcohilo que contiene
2 ó 3 átomos de carbono, 2,3-dihaloalilo o ciclopropilo,
10 con tal que R^2 sea ciclopropilo o que al menos unos de
los grupos R^1 , R^2 y R^3 contenga un sustituyente alcoxi
o uno o dos sustituyentes halo.

Preferiblemente cualquier sustituyente al-
coxi o halo existente en un radical alcoxialcohilo o
15 haloalcohilo está unido en una posición distinta de la
posición alfa, es decir, está unido a un átomo de car-
bono distinto al que está unido al átomo de nitrógeno
del grupo carbamoilo $CONR^1R^2$ ó el átomo de azufre del
grupo R^3 . Bajo estas circunstancias, cuando R^3 es al-
20 coxialcohilsulfinilo o alcoxialcohilsulfonilo, contiene
de 3 a 6 átomos de carbono, cuando R^3 es haloalcohilsul-
fonilo contiene de 2 a 5 átomos de carbono, cuando R^3 es
alqueniloxialcohiltio contiene 5 ó 6 átomos de carbono,
cuando R^1 es alcoxialcohilo contiene de 3 a 6 átomos de
25 carbono, cuando R^1 es alqueniloxialcohilo contiene 5 ó 6

410287



átomos de carbono, y cuando R^2 es alcoxialcoholo contiene 3 ó 4 átomos de carbono. Un radical alqueniloxialcoholo es, por ejemplo, aliloxialcoholo o (2-metilalil)-oxialcoholo.

5 La expresión "halo" incluye cloro, bromo y flúor y es preferiblemente cloro o bromo, en especial cloro. La expresión "alcoxi" incluye radicales alcoxi con 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono, por ejemplo metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi e isobutoxi.

10 El radical alcoholo, alqueno, alcoxialcoholo o haloalcoholo en el grupo R^3 puede tener una cadena recta o ramificada y es preferiblemente un radical primario o secundario. El radical alcoxialcoholo en R^3 puede contener 2, 3, 4, 5, ó 6 átomos de carbono y
15 puede ser, por ejemplo 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-propoxietilo, 2-n-butoxietilo, 3-metoxipropilo, 3-etoxipropilo, 2-metoxipropilo ó 2-etoxipropilo. El radical haloalcoholo en R^3 puede contener 2, 3, 4 ó 5 átomos de
20 carbono y puede ser, por ejemplo 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 2-fluoroetilo, 3-cloropropilo, 3-bromopropilo, 4-clorobutilo, 4-bromobutilo o 5-cloropentilo.

 Los valores de R^3 incluyen, por ejemplo, 2-metoxietilsulfinilo, 2-etoxietilsulfinilo, 2-propoxietilsulfinilo, 2-n-butoxietilsulfinilo, 3-metoxipropilsulfinilo, 3-etoxipropilsulfinilo, 2-metoxipropilsul-

25

410287



5 finilo, 2-etoxipropilsulfinilo, 2-cloroetilsulfinilo, 2-cloroetilsulfonilo, 2-bromoetilsulfinilo, 2-bromoetilsulfonilo, 3-cloropropilsulfinilo, 3-cloropropilsulfonilo, 4-clorobutilsulfinilo, 4-clorobutilsulfonilo, 2-cloroalilsulfinilo, 2-cloroalilsulfonilo, 2,3-dicloroalilsulfinilo, 2,3-dicloroalilsulfonilo, 2-aliloxietil-
tio y 3-aliloxipropiltio.

10 R^3 es preferiblemente alcoholilsulfonilo o alcoxialcoholilsulfonilo como, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, isopropilsulfonilo, n-butilsulfonilo, isobutilsulfonilo, sec.butilsulfonilo, 2-metoxietilsulfonilo, 2-etoxietilsulfonilo, 2-propoxietilsulfonilo, 2-n-butoxietilsulfonilo, 3-metoxipropilsulfonilo, 3-etoxipropilsulfonilo, 2-metoxipropilsulfonilo, 2-etoxipropilsulfonilo, 1-metil-2-propoxietilsulfonilo. Son grupos especialmente adecuados alcoholilsulfonilos que contienen de 2 a 4 átomos de carbono, y alcoxialcoholilsulfonilos que contienen de 3 a 5 átomos de carbono.

20 Los radicales R^1 y R^2 pueden ser radicales de cadena recta o ramificada y son, preferiblemente, radicales primarios o secundarios. Los valores típicos de R^1 incluyen, por ejemplo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.butilo, n-pentilo, isopentilo, alilo, metoximetilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo,

25

410207

24 OCT



5

10

2-propoxietilo, 2-n-butoxietilo, 3-metoxipropilo, 3-etoxipropilo, 2-aliloxietilo, 3-aliloxipropilo, 2-metoxipropilo, 2-etoxipropilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 2-fluoroetilo, 3-cloropropilo, 3-bromopropilo, 4-clorobutilo, 4-bromobutilo, 5-cloropentilo, 6-clorohexilo, 2-cloroalilo, 2-bromoalilo, 2,3-dicloroalilo y 2,3-dibromoalilo. Los valores típicos de R^2 incluyen, por ejemplo, etilo, propilo, isopropilo, alilo, 2-metilalilo, prop-2-inilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 3-cloropropilo, 3-bromopropilo, 2-cloroalilo, 2-bromoalilo, 2,3-dicloroalilo, 2,3-dibromoalilo y ciclopropilo.

15

20

25

Los valores típicos del radical carbamoilo $-CONR^1R^2$ incluyen por ejemplo, dialcoholcarbamoilo en donde los radicales alcoholo son iguales o diferentes por ejemplo dietilcarbamoilo, dipropilcarbamoilo, N-etil-N-propilcarbamoilo, N-butil-N-etilcarbamoilo, N-etil-N-hexilcarbamoilo, N-propil-N-isopropilcarbamoilo, N-propil-N-sec.butilcarbamoilo, dialilcarbamoilo, N-propil-N-prop-2-inilcarbamoilo, N-alil-N-alcoholcarbamoilo, en donde el radical alcoholo contiene de 2 a 6 átomos de carbono por ejemplo N-alil-N-etilcarbamoilo, N-alil-N-propilcarbamoilo, N-alil-N-n-butilcarbamoilo, N-alil-N-isobutilcarbamoilo, N-alil-N-n-pentilcarbamoilo, N-alil-N-isopentilcarbamoilo, N-alil-N-n-hexilcarbamoilo

410287



N-alil-N-(2-metoxietil) carbamoílo, N-alil-N-(2-etoxi-
etil)carbamoílo y N-alil-N-(2-cloroetil)carbamoílo,
N-alcohol-N-metoximetilcarbamoílo en donde el radical
alcoholo contiene de 2 a 6 átomos de carbono [por
5 ejemplo N-propil-N-metoximetilcarbamoílo], N-alcohol-
N-(2-metoxietil)carbamoílo en donde el radical alcoholo
contiene de 2 a 6 átomos de carbono [por ejemplo N-etil-
N-(2-metoxietil)carbamoílo, N-propil-N-(2-metoxietil)car-
bamoílo y N-butyl-N-(2-metoxietil)carbamoílo] N-alcohol-
10 N-(2-etoxietil)carbamoílo en donde el radical alcoholo
contiene de 2 a 6 átomos de carbono [por ejemplo N-etil-
N-(2-etoxietil)carbamoílo y N-propil-N-(2-etoxietil)car-
bamoílo], N-alcohol-N-(3-metoxipropil)carbamoílo en don-
de el radical alcoholo contiene de 2 a 6 átomos de car-
15 bono, N-alcohol-N-(2-propoxietil)carbamoílo en donde el
radical alcoholo contiene 2 ó 3 átomos de carbono, N-al-
cohol-N-(2-isopropoxietil)carbamoílo en donde el radical
alcoholo contiene 2 ó 3 átomos de carbono, N-alcohol-N-
(2-cloroalil)carbamoílo en donde el radical alcoholo
20 contiene de 2 a 6 átomos de carbono [por ejemplo N-pro-
pil-N-(2-cloroalil)carbamoílo], N-alcohol-N-(2,3-di-
cloroalil)carbamoílo en donde el radical alcoholo con-
tiene de 2 a 6 átomos de carbono y N-alcohol-N-(2-clo-
roetil)carbamoílo en donde el radical alcoholo contie-
25 ne de 2 a 6 átomos de carbono.

410207



Cuando el compuesto de fórmula I contiene un sustituyente alcoxi, R^3 es adecuadamente alcoholisulfonilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono o alcoxi-alcoholisulfonilo que contiene de 3 a 5 átomos de carbono. El grupo carbamoilo $CONR^1R^2$ es adecuadamente dialcohol-carbamoilo, N-alcohol-N-alilcarbamoilo, dialilcarbamoilo, N-alcohol-N-propinilcarbamoilo, N-alcohol-N-alcoxi-alcohol-carbamoilo, ó N-alil-N-alcoxi-alcohol-carbamoilo.

Los compuestos preferidos de fórmula I que tienen uno o más sustituyentes alcoxi son aquellos en que:

(a) R^3 es alcoholisulfonilo, el grupo alcoholo contiene 2, 3 ó 4 átomos de carbono, y el grupo carbamoilo $CCNR^1R^2$ es N-alcohol-N-alcoxi-alcohol-carbamoilo o N-alil-N-alcoxi-alcohol-carbamoilo, el grupo alcoholo contiene 2, 3 ó 4 átomos de carbono, y los grupos alcoxi-alcoholo contienen 3 ó 4 átomos de carbono, especialmente 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo ó 2-etoxietilo, y

(b) R^3 es alcoxi-alcoholisulfonilo, el grupo alcoxi-alcoholo contiene de 3 a 5 átomos de carbono, en especial 2-metoxietilo, 3-metoxipropilo, 2-etoxietilo, 2-propoxietilo, 2-isopropoxietilo, y el grupo carbamoilo $CONR^1R^2$ es dialil-carbamoilo, N-alcohol-N-alil-carbamoilo, N-alcohol-N-propinilcarbamoilo o dialcohol-carbamoilo, conteniendo los grupo alcoholo 2, 3 ó 4 átomos de carbono.

410287



5 Cuando el compuesto de fórmula I contiene un átomo de halógeno, un grupo preferido de compuestos es aquel en que R^3 es alcohilsulfonilo que contiene 2 ó 3 átomos de carbono o alcoxialcohilsulfonilo que contiene de 3 a 5 átomos de carbono. Preferiblemente el grupo carbamoilo $CONR^1R^2$ es N-alcohol-N- (2-haloalil)carbamoilo en que el grupo alilo contiene de 2 a 4 átomos de carbono y el átomo de halógeno es cloro.

10 Cuando R^2 es ciclopropilo un grupo preferido de compuestos es aquel en que R^3 es alcohilsulfonilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, o alcoxialcohilsulfonilo que contiene de 3 a 5 átomos de carbono. Preferiblemente el grupo carbamoilo $CONR^1R^2$ es N-ciclopropil-N-alcoholcarbamoilo en el que el grupo alcoholo contiene
15 2, 3 ó 4 átomos de carbono.

La presente invención proporciona también composiciones herbicidas que comprenden como ingrediente activo un compuesto de fórmula general I en asociación con un diluyente o vehículo. El diluyente o vehículo puede ser un sólido o un líquido, opcionalmente en asociación con un agente tensoactivo, por ejemplo un agente dispersante, un agente emulsionante o un agente humectante.
20

Según una característica adicional de la presente invención, se proporciona un método para la repre-
25

410287



5 sión antes del brote de malas hierbas gramíneas, que
comprende aplicar al emplazamiento de las malas hier-
bas, por ejemplo el terreno, un compuesto de fórmula
general I. Una realización particular de esta caracte-
rística es un método para la represión selectiva an-
tes del brote de malas hierbas gramíneas tales como
hierba de establo (Echinochloa crusgalli), hierba del
manzano silvestre (Digitaria sanguinalis), alopecuro
amarillo (Setaria lutescens), y hierba de Hohnson (Sor-
10 ghum halepense), en una zona de cultivo, que comprende
aplicar a la zona de cultivo un compuesto de fórmula
general I en un grado de aplicación suficiente para
reprimir las malas hierbas pero sustancialmente no
fitotóxico para el cultivo.

15 Se ha descubierto que los compuestos tria-
zólicos de fórmula I tienen propiedades herbicidas va-
liosas contra malas hierbas gramíneas. Por ejemplo,
los compuestos poseen un alto nivel de actividad herbi-
cida antes del brote contra las malas hierbas gramíneas,
20 hierba del manzano silvestre, hierba de establo, alopé-
curo amarillo y hierba de Johnson. Además, ensayos de-
tallados en invernadero han mostrado que los compues-
tos proporcionan una represión antes del brote de cada
una de estas malas hierbas en grados de aplicación que
25 no ocasionan efecto fitotóxico significativo sobre los

410287

24



5 cultivos de algodón, soja, cacahuete y maíz cuando los
compuestos se aplican antes del brote de estos culti-
vos. Por consiguiente los compuestos de la presente
invención pueden usarse para la represión selectiva an-
tes del brote de todas estas malas hierbas en estos
10 cultivos. Esto constituye una ventaja importante, ya
que la hierba del manzano silvestre, la hierba de es-
tablo, el alopecuro amarillo y la hierba de Johnson
son todas ellas malas hierbas importantes en cultivos
de algodón, soja, cacahuete y maíz y a menudo se pre-
sentan juntas en estos cultivos. De estos cuatro culti-
vos los particularmente preferidos son algodón, soja y
cacahuete. Muchos compuestos de la invención pueden
usarse también para la represión selectiva antes del
15 brote de malas hierbas gramíneas, por ejemplo hierba
negra, en trigo y cebada.

Las composiciones de la presente invención
comprenden un compuesto triazólico de fórmula general
I e incluyen no sólo composiciones en una forma ade-
cuada para su aplicación sino también composiciones
20 primarias concentradas que pueden suministrarse al
usuario y que requieren dilución con una cantidad ade-
cuada de agua u otro diluyente antes de la aplicación.

Composiciones típicas comprendidas den-
tro de la presente invención incluyen las siguientes:

25 (a) Dispersiones y preparaciones disper-

410287



sables.

Como dispersiones, las composiciones comprenden esencialmente un compuesto triazólico de la invención disperso en un medio acuoso. Es conveniente suministrar al consumidor una composición primaria que pueda diluirse con agua para formar una dispersión que tenga la concentración deseada; la composición primaria puede estar en cualquiera de las formas siguientes. Puede proporcionarse como solución dispersable que comprende un compuesto de la invención disuelto en un disolvente miscible con agua, añadiendo un agente dispersante. Alternativamente puede proporcionarse como polvo dispersable que comprende un compuesto de la invención y un agente dispersante. Otra alternativa comprende un compuesto de la invención en forma de polvo finamente molido en asociación con un agente dispersante y mezclado íntimamente con agua para dar una pasta o crema. Esta pasta o crema puede añadirse si se desea a una emulsión de aceite en agua para dar una dispersión de ingrediente activo en una emulsión oleo-acuosa.

(b) Emulsiones y preparaciones emulsionables

Las emulsiones comprenden esencialmente un compuesto triazólico de la invención disuelto en un disolvente inmiscible con agua que se transforma con

410207

24



5 agua en una emulsión en presencia de un agente emulsio-
nante. Puede formarse una emulsión de la concentración
deseada a partir de una composición primaria de los ti-
pos siguientes. Puede suministrarse una emulsión con-
centrada de reserva que comprende un compuesto de la
invencción en combinación con un agente emulsionante,
agua y un disolvente inmiscible con agua. Alternativa-
mente puede suministrarse un concentrado emulsionable
que comprende una solución de un compuesto de la inven-
10 ción en un disolvente inmiscible con agua que contiene
un agente emulsionante.

(c) Polvos espolvoreables

15 Los polvos espolvoreables comprenden un
compuesto triazólico de la invencción mezclado íntima-
mente y molido con un diluyente sólido pulverulento,
por ejemplo caolín.

(d) Sólidos granulares

20 Estos pueden comprender un compuesto de la
invencción asociado con diluyentes similares a aquéllos
que pueden emplearse en polvos espolvoreables, pero la
mezcla se granula mediante métodos conocidos. Alterna-
tivamente pueden comprender el ingrediente activo absor-
bido o absorbido en un diluyente granular previamente
formado, por ejemplo arcilla esméctica, atapulgita y
25 polvo de piedra caliza.



Además de los ingredientes ya mencionados, las composiciones de la invención pueden contener asimismo otras sustancias empleadas convencionalmente en la técnica, cuya función puede ser mejorar la facilidad de manipulación de las composiciones o mejorar su utilidad. Por ejemplo, puede incluirse en los polvos dispersables un diluyente inerte tal como el caolín al objeto de facilitar la molturación y para proporcionar una masa suficiente para mezclar con agua. Como ejemplo adicional, las composiciones destinadas a diluir con agua antes de aplicar, pueden contener también un agente humectante con objeto de obtener una rápida humectación de los materiales y asegurar una cobertura satisfactoria del terreno. Asimismo cuando se preparan polvos finos puede añadirse a la mezcla un lubricante tal como el estearato magnésico para favorecer tanto un mezclado más fácil de los componentes como el asegurar que el producto final tiene propiedades de libre deslizamiento.

Las composiciones descritas anteriormente en esta Memoria en las que los ingredientes activos se encuentran presentes en forma sólida, por ejemplo polvos espolvoreables y polvos dispersables, deben contener preferiblemente el compuesto de la invención en forma de partículas muy finas; la mayoría de las

41020724



partículas, del orden del 95% por lo menos, deben tener de preferencia menos de 50 μ , estando comprendidas el 75% de ellas aproximadamente entre 5 y 20 μ . Los coadyuvantes usados convencionalmente en tales composiciones son en general de este tamaño de partícula o más pequeño. Las composiciones pueden prepararse por medio de un equipo de molturación convencional tal como un molino de martillos.

La concentración de compuesto de la invención en las composiciones primarias que pueden proporcionarse para la preparación de cualquiera de las formas en que pueden usarse cualquiera de las composiciones de la invención puede variar ampliamente y puede ser, por ejemplo, del 2 al 95% p/p de la composición. Se apreciará que esta concentración vendrá incluida por la naturaleza de la composición primaria y las propiedades físicas de sus ingredientes.

La concentración del compuesto de la invención en las composiciones para aplicar, para reprimir las malas hierbas debe ser, preferiblemente, al menos de 0,001% p/p y en especial de 0,05 al 10% p/p.

Además del compuesto de la invención las composiciones de la presente invención pueden contener uno o más ingredientes activos convencionales, por ejemplo uno o más insecticidas, nematocidas o herbici-

410287

24



das adicionales. Un herbicida adicional tal puede ser, por ejemplo, una urea sustituida, por ejemplo diurón o monurón; una triazina, por ejemplo simazina o atrazina; una acetanilida sustituida, por ejemplo propaclor; un éter nitrofenílico, por ejemplo nitrofen; un carbamato, por ejemplo clorprofam; o un tiolcarbamato, por ejemplo EPTC ó tri-alato.

La presente invención incluye un método para la represión antes del brote de malas hierbas gramíneas, que comprende aplicar al emplazamiento de las malas hierbas, por ejemplo el terreno, un compuesto de las fórmulas generales I. Una realización particular de esta característica es un método para la represión selectiva antes del brote de malas hierbas gramíneas tales como hierba de establo, hierba del manzano silvestre, alopécuro amarillo o hierba de Johnson, en una zona de cultivo, que comprende aplicar a la zona de cultivo un compuesto de la invención en un grado de aplicación suficiente para reprimir las malas hierbas pero sustancialmente no fitotóxico para el cultivo. Este método puede usarse a continuación del brote del cultivo por ejemplo para la represión anterior al brote de malas hierbas gramíneas tales como hierba de establo en arroz sembrado o transplantado, pero se usa generalmente antes del brote del cultivo, como es habitualmente el caso con

410287

24



la represión de malas hierbas gramíneas en algodón, so-
ja, cacahuete, trigo, maíz y cebada. Cuando el método
se emplea antes del brote del cultivo, es conveniente
aplicar los compuestos de la invención al terreno en
que se siembra el cultivo en el momento de la siembra
5 o justamente antes. Así pues, por ejemplo, los com-
puestos de la invención pueden incorporarse al estrato
superior del terreno como parte de un procedimiento de
siembra.

Para la represión de malas hierbas gramí-
10 neas, los compuestos de la invención se usan, en gene-
ral, en un grado de aplicación de 0,056 a 56 Kg/hectá-
rea, preferiblemente de 0,112 a 22,4 kg/hectárea.

La represión selectiva antes del brote de
malas hierbas, puede conseguirse en muchos casos en un
15 grado de aplicación comprendido entre 0,112 y 11,2 kgs/hec-
tárea.

La actividad herbicida selectiva antes del
brote de los compuestos de la presente invención se
20 demuestra mediante los resultados obtenidos en ensayos
detallados llevados a cabo en invernadero. En estos
ensayos, se sembraron bandejas de terreno con semillas
de diversas malas hierbas y cultivos, e inmediatamente
después se rociaron con suspensiones acuosas de los com-
25 puestos en ensayo en grados de aplicación del compuesto

410287



de ensayo que disminuían logarítmicamente, comprendidos entre 9 y 0,035 kg/hectárea. Bandejas sembradas de terreno que no recibieron tratamiento químico fueron utilizadas como testigos. Las malas hierbas usadas fueron hierba del manzano silvestre (HM), hierba de estable
5 (HE), alopécuro amarillo (AA) y hierba de Johnson (HJ). Los cultivos utilizados fueron algodón (AL), soja (S), maiz (M) y cacahuete (C).

En el caso de las malas hierbas se registró el grado de aplicación mínimo en que se consiguió la re-
10 presión de las malas hierbas, como mostraban las plantas que habían brotado cuyo desarrollo se veía grave e irreversiblemente afectado. En el caso de cultivos se registró el grado de aplicación mínimo en que se observó efecto fitotóxico sobre las plantas que brotaban. En
15 algunos casos no se observó efecto fitotóxico sobre un cultivo en el grado de aplicación máximo del compuesto de ensayo de 9 kg/hectárea y este resultado se registró como ">9".

Los resultados obtenidos con diversos com-
20 puestos dentro de la invención se muestran en la Tabla siguiente I. Solamente se muestra en esta Tabla una selección de compuestos, pero las propiedades de muchos más compuestos comprendidos dentro de la fórmula general I han sido ensayadas y los resultados mostrados son representativos de compuestos comprendidos dentro
25 de esta fórmula. En la Tabla I se emplean las abreviaturas siguientes:

410287

24



Me = metilo, Et = etilo, Pr = propilo, Bu = butilo,
Pen = pentilo, Hex = hexilo, i = iso y s = secundario.

Los radicales alcohilo sin la designación
i ó s significan radicales normales.

410287

24



Tabla 1

Compuesto I		Grado mínimo (Kg/hectárea)									
		Represión					Fitotoxicidad				
R ³	NR ¹ R ²	HM	HE	AA	HJ	M	AL	S	C		
S(CH ₂) ₂ Oalilo	NET ₂	0,56	0,56	0,56	0,56	>9	>9	>9	>9	>9	
SO ₂ (CH ₂) ₂ OEt	Pr N prop.-2- inilo	0,07	0,035	0,07	0,035	>9	>9	>9	>9	>9	
SO ₂ (CH ₂) ₃ OEt	NET ₂	0,07	0,07	0,07	0,14	2,24	2,24	4,48	9	9	
SO ₂ Et	(CH ₂) ₂ OEt N Et	0,07	0,07	0,035	0,035	4,48	>9	>9	>9	>9	
SO ₂ i-Pr	(CH ₂) ₂ OMe N Pr	0,14	0,28	0,28	0,56	2,24	>9	4,48	>9	>9	
SO ₂ Bu	(CH ₂) ₂ OMe N Bu	0,035	0,035	0,14	0,07	2,24	>9	>9	>9	>9	

410287

24



Tabla 1 (continuación)

R ³	NR ¹ R ²	HM	HE	AA	HJ	M	AL	S	C
SO ₂ Pr	(CH ₂) ₂ OMe N _{alilo}	0,14	0,28	0,28	0,28	1,12	2,24	> 9	> 9
SO ₂ (CH ₂) ₂ OEt	(CH ₂) ₂ OMe N _{Et}	0,035	0,14	0,14	0,14	2,24	> 9	4,48	> 9
SO ₂ (CH ₂) ₂ OEt	(CH ₂) ₂ OMe N _{alilo}	0,14	0,035	0,07	0,07	2,24	4,48	> 9	> 9
SO ₂ Bu	(CH ₂) ₃ OEt N _{alilo}	0,14	0,28	0,28	0,14	1,12	4,48	4,48	> 9
SO ₂ (CH ₂) ₂ OEt	NPr ₂	0,035	0,07	0,035	0,035	4,48	2,24	> 9	> 9

410287

24 OCT



Tabla 1 (Continuación)

R^3	NR^1R^2	HM	HE	AA	HJ	M	AL	S	C
$SO_2(CH_2)_2OEt$	$N(alil)_2$	0,035	0,07	0,07	0,035	0,56	2,24	>9	>9
$SO_2(CH_2)_2OMe$	$N(s-Bu)Pr$	0,56	0,56	0,56	1,12	>9	>9	>9	>9
$SO_2(CH)_2Oi-Pr$	$\begin{matrix} Pr \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ alil \end{matrix}$	0,07	0,07	0,07	0,07	2,24	2,24	2,24	>9
$SO_2CHMeCH_2OPr$	$\begin{matrix} Pr \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ alil \end{matrix}$	0,07	0,07	0,07	0,07	2,24	2,24	4,48	>9
SO_2Pr	$\begin{matrix} (CH_2)_2OPr \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ Et \end{matrix}$	0,28	0,56	0,56	0,56	>9	>9	>9	>9

41C287

24 307



Tabla 1 (Continuación)

R ³	N ¹ R ²	HM	HE	AA	HJ	M	AL	S	C
SO ₂ Pr	Pr N CH ₂ OMe	0,56	0,56	0,28	0,28	> 9	> 9	> 9	> 9
SO ₂ Fen	Et N (CH ₂) ₃ OEt	0,56	0,56	0,28	0,56	> 9	> 9	> 9	> 9
SO ₂ (CH ₂) ₂ OMe	Fen N alil	0,07	0,14	0,28	0,14	4,48	> 9	> 9	> 9

410287



Tabla 1 (Continuación)

R ³	NR ^{1,2}	HM	HE	AA	HJ	M	AL	S	C
SO ₂ Et	Et N (CH ₂) ₃ OMe	0,07	0,07	0,14	0,14	1,12	2,24	4,48	>9
SO ₂ Bu	Et N CHMeCH ₂ OPr	0,28	0,56	0,28	0,28	>9	>9	>9	>9
SO ₂ (CH ₂) ₂ OMe	N(2-metilalilo) ₂	0,28	0,28	0,28	0,28	1,12	4,48	2,24	>9
SO ₂ Et	Et N 2-cloroetilo	0,28	0,28	0,28	1,12	>9	>9	>9	>9

410287

Tabla 1 (Continuación)

R ³	NR ^{1,2}	HN	HE	AA	HJ	M	AL	S	C
SO ₂ (CH ₂) ₂ OEt	Et N ₂ -cloroalilo	0,28	0,28	0,14	0,14	2,24	4,48	>9	>9
SO ₂ Me	Pr N ₂ -cloroetilo	0,07	0,28	0,28	0,28	4,48	4,48	2,24	4,48
SO ₂ (CH ₂) ₂ OEt	N(ciclopropil) Et	0,56	0,56	0,56	0,28	2,24	2,24	2,24	>9
SO ₂ Et	"	0,035	0,035	0,035	0,035	0,56	4,48	>9	4,48
SO ₂ i-Pr	"	0,035	0,035	0,28	0,07	1,12	2,24	2,24	>9
SO ₂ i-Pr	Pr N ₂ -ciclopropilo	0,14	0,14	0,07	0,28	2,24	>9	>9	>9

24 OCT.



410287

24 OCT.



5 Se ha encontrado que los compuestos de la presente invención tienen superiores propiedades herbicidas que una diversidad de 1,2,4-triazoles estrechamente relacionados, comprendidos dentro del amplio grupo anteriormente definido en la Memoria, descritos en la Memoria descriptiva de la Patente de EE.UU. Nº 3.308.131, incluyendo una selección representativa de los compuestos específicamente ejemplificados en dicha Memoria Descriptiva.

10 Con fines de comparación, se incluyeron en los ensayos de invernadero antes descritos, diversos 1,2,4-triazoles comprendidos dentro de la extensión de las fórmulas isómeras A pero fuera de la extensión de los compuestos de la invención, utilizando grados de aplicación que decrecían logarítmicamente desde
15 36 kg/hectárea. Los resultados obtenidos se indican en las Tablas 2 y 3 que figuran a continuación en las que "*" designa un compuesto que es ejemplificado específicamente en la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos Nº. 3.308.131. Los compuestos que
20 no proporcionaron represión de ninguna de las malas hierbas hierba del manzano silvestre, hierba de establo, alopécuro amarillo y hierba de Jonhson al grado de aplicación máximo de 36 kg/hectárea, se enumeran en la Tabla
25 3. En vista de su falta de actividad contra las malas

410237



hierbas, estos compuestos no fueron incluidos en los
ensayos de cultivo. De los compuestos enumerados en
la Tabla 3 aquellos que se considera que han sido
obtenidos como mezcla de isómeros (correspondientes
a las fórmulas A) que contiene apreciablemente más
5 del 10% de cada isómero, o aquéllos en que la estructura
isómera es incierta, se designan l(2)- en la nomen-
clatura del grupo carbamóilo. Los restantes com-
puestos se considera que han sido obtenidos sustan-
cialmente como el isómero dado, o predominantemente
10 como este isómero con menos del 10% del otro isó-
mero.

410287

24 00



Tabla 2

Compuesto (I, X=O, R ^δ =H)		Grado mínimo (Kg/hectárea)									
		Represión					Fitotoxicidad				
		R ⁷	NR ⁵ R ⁶	HM	HE	AA	HJ	AL	SJ	M	C
*Me	NMe ₂	1,12	17,92	2,24	2,24	4,48	8,96	4,48	4,48	8,96	
*Cl	"	4,48	2,24	2,24	2,24	2,24	4,48	2,24	2,24	4,48	
*Br	"	4,48	4,48	35,84	4,48	4,48	1,12	2,24	2,24	4,48	
*SMe	"	1,12	4,48	4,48	2,24	0,56	2,24	2,24	2,24	2,24	



Tabla 3

Compuestos con los siguientes sustituyentes en el anillo de 1,2,4-triazol que no dieron represión de malas hierbas a 36 kg/hectárea.

- 5 * 1-dimetilcarbamoílo
 * 1-dimetiltiocarbamoílo
 1(2)-dimetiltiocarbamoil-3-etiltio
 1(2)-dietiltiocarbamoil-3-etiltio
 * 1(2)-dimetiltiocarbamoil-3-metiltio-5-metilo
- 10 * 1(2)-dimetilcarbamoil-3-metilsulfonil-5-metilo
 * 1(2)-dietilcarbamoil-3-metiltio-5-metilo
 * 1(2)-N-metil-N-n-butilcarbamoil-3-metiltio-5-metilo
 * 1(2)-dimetilcarbamoil-3-etiltio-5-metilo
 * 1-dimetilcarbamoil-3-dodeciltio-5-metilo
- 15 1-dimetilcarbamoil-3-n-hexiltio
 1-dimetilcarbamoil-3-ciclohexiltio
 1-dimetilcarbamoil-3-dodeciltio
 * 1-dimetilcarbamoil-3-undecil-5-metiltio
 1-dimetilcarbamoil-3-bencilo
- 20 * 1-dimetilcarbamoil-3-benciltio-5-metilo
 * 1-dimetilcarbamoil-3-fenil-5-metiltio
 * 1-dimetilcarbamoil-3-p-nitrofeniltio-5-metilo
 1-dimetilcarbamoil-3-(2,4-dinitrofeniltio)
- * 1-dimetilcarbamoil-3,5-dimetilo
- 25 * 1-dimetilcarbamoil-3-(2-dietilaminoetiltio)-5-metilo

410287

24 Oct.



Tabla 3 (continuación)

sustituyentes en el anillo de 1,2,4-triazol

- * 1-dimetilcarbamoil-3-etoxicarbonilmetiltio-5-metilo
- * 1-dimetilcarbamoil-3-(1-dimetilcarbamoil)-1,2,4-triazol
- 5 * 1-(4-metilpiperidinocarbonilo)
- * 1(2)-pirrolidinocarbonil-3-metiltio-5-metilo
- 1-piperidinocarbonil-3-etiltio
- 1(2)-(4-metilpiperazinocarbonil)-3-etiltio
- 1-(1,2,3,4-tetrahidroquinolinocarbonil)-3-etiltio
- 10 1(2)-(N-metil-N-metoxicarbamoil)-3-etiltio
- 1-dialilcarbamoilo
- 1(2)-dialilcarbamoil-3-etiltio-5-metilo
- 1-dialilcarbamoil-3-(2-dietilaminoetiltio)
- 1-dialilcarbamoil-3-metoxicarbonilmetilo
- 15 1-di(cianometil)carbamoil-3-etiltio

Los resultados dados anteriormente muestran que los compuestos enumerados en la Tabla 1 son marcadamente superiores a los compuestos enumerados en las Tablas 2 y 3 en lo que respecta a su alto nivel de actividad selectiva antes del brote contra las cuatro malas hierbas hierba del manzano silvestre, hierba de establo, alopecuro amarillo y hierba de Johnson en los cultivos de algodón, soja, cacahuete y maíz, especialmente en los cultivos de algodón, soja y cacahuete.

410287

24 ... 1953



Puede verse según la descripción anterior que los compuestos de la presente invención son de valor para la represión antes del brote de malas hierbas gramíneas en una diversidad de cultivos, por ejemplo algodón, cultivos de leguminosas tales como soja y cacahuete y cereales tales como el maíz. Sin embargo, se apreciará que los compuestos individuales de la presente invención no son todos equivalentes en sus características de niveles de actividad herbicida y selectividad. Por consiguiente el compuesto óptimo para un uso particular no es necesariamente el compuesto óptimo para otro uso particular.

Se han efectuado ensayos insecticidas y acaricidas con una diversidad de compuestos de la presente invención. Se encontró que los compuestos ensayados tenían pequeña actividad o carecían de actividad contra insectos, por ejemplo Plutella maculipennis, Phaedon cochleariae y áfidos tales como Aphis fabae y Megoura viciae. Se encontró que los compuestos ensayados tenían poca actividad o carecían de actividad contra ácaros, por ejemplo Tetranychus urticae.

Con respecto a la toxicidad en mamíferos de los compuestos de la presente invención, los estudios de toxicidad aguda por vía oral en ratón han da-

24 001 1973

410207

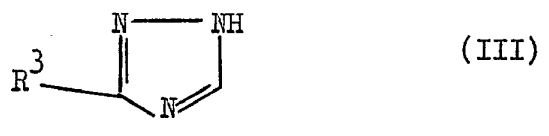
do resultados satisfactorios. En estos estudios se
ha encontrado que los compuestos de la presente inven-
ción son menos tóxicos que ciertos 1,2,4-triazoles
estrechamente relacionados, por ejemplo el 1-dimetil-
5 carbamoil-3-metiltio-1,2,4-triazol.

Preparación de compuestos de fórmula I

Los compuestos de fórmula I pueden prepararse
mediante los procedimientos descritos más adelante,
10 que son análogos a los procedimientos conocidos pa-
ra preparar compuestos similares.

Uno de tales procedimientos comprende hacer
reaccionar un triazol de fórmula general

15



en la que R³ es como se ha definido anteriormente en
esta Memoria para la fórmula I, con un haluro de car-
bamoilo de fórmula general Z-CONR¹R² (IV) en donde
20 R¹ y R² son como se ha definido anteriormente en
esta Memoria para la fórmula I y Z es cloro, flúor
o bromo, preferiblemente cloro. La reacción se lle-
va a cabo adecuadamente en presencia de un líquido
25

410287

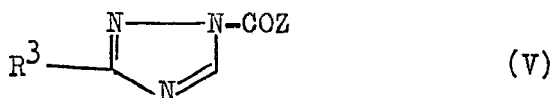


orgánico inerte como medio de reacción, que es preferiblemente un disolvente de las sustancias reaccionantes. Se lleva a cabo de preferencia a una temperatura comprendida entre 0 y 200°C, por ejemplo de 15 a 120°C.

5 Ventajosamente la reacción se efectúa en presencia de un agente de fijación de ácido adecuado, por ejemplo una amina terciaria tal como trietilamina o piridina, con objeto de absorber el haluro de hidrógeno producido en la reacción. En un procedimiento alternativo el
10 triazol de fórmula general III puede convertirse en una de sus sales de metal alcalino (por ejemplo sodio) antes de la reacción con el haluro de carbamoilo. La sal de metal alcalino puede obtenerse haciendo reaccionar el triazol de fórmula general III con un hidruro, amida
15 o alcóxido de metal alcalino, según métodos conocidos.

Los haluros de carbamoilo de fórmula general X pueden prepararse haciendo reaccionar una amina secundaria de fórmula general HNR^1R^2 , en la que R^1 y R^2 son como se ha definido para la fórmula I, con un haluro de carbonilo COZ_2 , según métodos conocidos.
20

Los compuestos de fórmula I pueden prepararse también mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un haluro de carbamoilo de fórmula general



25 en la que R^3 y Z son como se ha definido para la



410287

fórmula I, con una amina secundaria de fórmula general HNR^1R^2 , en la que R^1 y R^2 son como se ha definido para la fórmula I. La reacción se efectúa adecuadamente en presencia de un líquido orgánico inerte como medio de reacción, que es preferiblemente un disolvente de las sustancias reaccionantes. Se efectúa preferiblemente a una temperatura comprendida entre -20 y 100°C , por ejemplo comprendida entre 0 y 40°C . Ventajosamente la reacción se efectúa en presencia de un agente de fijación de ácido adecuado, por ejemplo una amina terciaria tal como trietilamina o piri-
dina.

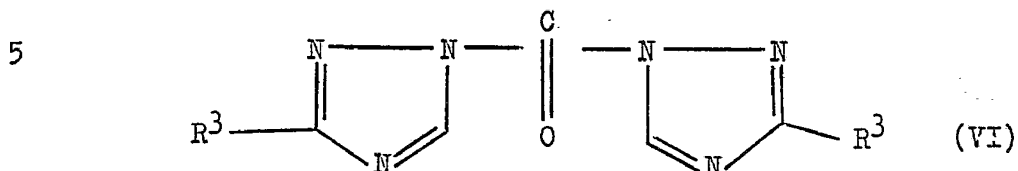
Los haluros de carbamilo de fórmula general V pueden prepararse a partir de los triazoles de fórmula general III, por reacción con un haluro de carbonilo COZ_2 , preferiblemente, fosgeno, según métodos conocidos.

Los triazoles de fórmula general III pueden ser preparados mediante alcoholación o alquilación de 3-mercapto-1,2,4-triazol (por ejemplo mediante reacción de 3-mercapto-1,2,4-triazol con un compuesto R^3-Y donde Y es cloro o bromo), seguido por oxidación del grupo tio en posición 3 cuando sea apropiado, según métodos conocidos.

Los compuestos de fórmula I pueden



prepararse también mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un carbonilbistriazol de fórmula general



10 en la que R^3 es como se ha definido en la fórmula I, con una amina secundaria de fórmula general HNR^1R^2 , en la que R^1 y R^2 son como se ha definido para la fórmula I. La reacción se efectúa adecuadamente

15 en presencia de un líquido orgánico inerte como medio de reacción, que es preferiblemente un disolvente de las sustancias reaccionantes. Se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura comprendida entre

20 -20 y 100°C , por ejemplo comprendida entre 0 y 40°C .

Los carbonilbistriazoles de fórmula

20 general (VI) pueden prepararse haciendo reaccionar un triazol de la fórmula general III definida anteriormente en esta Memoria, con 0,5 proporciones moleculares aproximadamente de un haluro de carbonilo COZ_2 , preferiblemente fosgeno, según métodos conocidos. La

25 reacción se efectúa preferiblemente en presencia de

410287



un agente de fijación de ácido adecuado, por ejemplo
piridina. Después de la formación del carbonilbis-
triazol, es conveniente frecuentemente hacer reac-
cionar éste, sin aislamiento, con la amina de fórmu-
la general HNR^1R^2 .

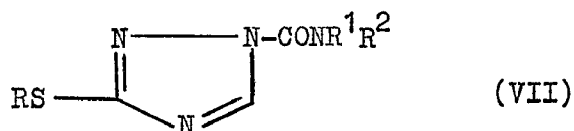
5

Se apreciará por los expertos en la téc-
nica que los triazoles representados por la fórmu-
la general III son tautómeros y que, por convenien-
cia, la fórmula general III describe la estructura
de un tautómero.

10

Los compuestos de la invención en que
 R^3 es un grupo alcoxialcohilsulfinilo, haloalcohol-
sulfinilo, alcoholisulfonilo, alcoxialcohilsulfonilo,
o haloalcohilsulfonilo pueden prepararse también
mediante un procedimiento que comprende la oxida-
ción de un compuesto de fórmula general

15



20

en la que R es un grupo alcoholo, alcoxialcoholo o
haloalcoholo apropiado y R^1 y R^2 son como se ha de-
finido para la fórmula I, según métodos conocidos.
La oxidación puede efectuarse, por ejemplo, mediante
reacción con peróxido de hidrógeno o ácido peracéti-
co.

25

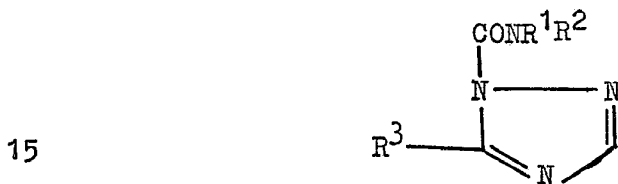
410287

24



Los triazoles intermedios de fórmula general III, con excepción de los compuestos en que R^3 es metilsulfonilo, son compuestos nuevos.

5 Se apreciará por los expertos en la técnica que las reacciones de acilación anteriormente descritas en las preparaciones de los compuestos de fórmula I, pueden proporcionar teóricamente dos productos isómeros, uno (denominado más adelante isó-
10 (denominado más adelante isómero 2) que tiene la fórmula general



20 Se piensa que los compuestos sólidos de fórmula I, después de purificar por métodos normales tales como cristalización se obtienen en forma de isómero 1 sustancialmente puro. Los compuestos líquidos de fórmula I, aislados mediante métodos normales tales como destilación en vacío, se opina que se obtienen como componentes de una mezcla de isómeros constituida principalmente por el
25 isómero 1 junto con una pequeña proporción, general-

410287

24



mente menos de aproximadamente el 10% del isómero 2.

En los Ejemplos se usan las abreviaturas siguientes: Me = metilo, Et = etilo, Pr = propilo, Bu = butilo, Pen = pentilo, Hex = hexilo, i = iso y s = secundario. Los radicales alcohilo sin la designación i-
5 o s- significan radicales normales.

En los compuestos tabulados la constante física de un compuesto sólido es su punto de fusión, la constante física de un aceite es el índice de refracción del compuesto ya que en tales casos no fue
10 medible el punto de ebullición y, cuando ha sido posible, se indica entre paréntesis después del índice de refracción un valor de valoración por CGD (%) para proporcionar una indicación de la pureza del
15 aceite. Para un compuesto líquido la constante física es el punto de ebullición a la presión indicada (mm de Hg).

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

20

EJEMPLO 1

Este Ejemplo ilustra la preparación de compuestos de fórmula I.

25

Se calentó a reflujo en condiciones anhi-

410287

21



5 dras durante 15 horas una solución de 4,1 g de 3-(2-etoxietilsulfonil)-1,2,4-triazol, 3,5 g de cloruro de dialilcarbamoilo y 4 ml de trietilamina en 40 ml de tetrahidrofurano seco. La mezcla de reacción enfriada se filtró para separar el clorhidrato de trietilamina y el filtrado se evaporó para eliminar el disolvente. El residuo se trituró con éter de petróleo (punto de ebullición 40-60°C) obteniéndose un producto sólido.

10 Este producto se recogió y recrystalizó en éter/éter de petróleo, punto de ebullición 40-60°C obteniendo 1-dialilcarbamoil-3-(2-etoxietilsulfonil)-1,2,4-triazol, punto de fusión 62-63°C. Análisis elemental satisfactorio.

15 Los nuevos compuestos de triazol intermedios usados en la preparación anterior se prepararon de la siguiente manera. A una solución de 11,8 g de sodio en 350 ml de etanol absoluto se añadieron 52,2 g de 1,2,4-triazol-3-tiol. A la solución resultante se añadieron 84 g de 1-bromo-2-etoxietano y la solución que resulta se calentó a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción enfriada se filtró, se evaporó el filtrado a presión reducida para eliminar el disolvente y el residuo se disolvió en éter. La solución resultante se filtró, se evaporó el filtrado para eliminar el disolvente y el residuo se destiló a presión reducida ob-

20

25

410287 24 in.



teniéndose 3-(2-etoxietiltio)-1,2,4-triazol, punto de ebullición 137-145°C /0,3 - 0,5 mm. Análisis elemental satisfactorio.

5 Se añadió peróxido de hidrógeno (33,6 ml de solución de 100 volúmenes) en pequeñas porciones a una solución de 173 g de 3-(2-etoxietiltio)-1,2,4-triazol en 150 ml de ácido acético glacial, manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción en 80-85°C. Cuando la adición de peróxido de hidrógeno fue completa,
10 ta, la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo en 80 - 85°C durante un período adicional de 2 horas. La mezcla de reacción se destiló a presión reducida para eliminar el ácido acético y el residuo sólido obtenido se recrystalizó en acetato de etilo/éter de petróleo, punto de ebullición 40-60°C,
15 obteniéndose 3-(2-etoxietilsulfonil)-1,2,4-triazol, punto de fusión 91,5 - 92,5°C.

20 Los compuestos siguientes fueron preparados de manera semejante.

410287

21. 007 1977



<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado fisico</u>	<u>constante</u>
Pr	Pr	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	76-77°C.
Pr	Pr	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	51-52°C.
alilo	alilo	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	47-47,5°C.
alilo	alilo	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	n _D ²⁵ 1,5058
Et	i-Pr	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	64-65°C.
Pr	Pr	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	51-52°C.
Alilo	alilo	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	62-63°C.
Bu	Et	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	líquido	185-188°C./0,2 mm.
Alilo	Pr	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	51-52°C.
Pr	prop-2-inilo	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	68-70°C.
Alilo	Et	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	58,5-59,5°C.
Et	Et	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	46-47°C.
Bu	alilo	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	líquido	192-194°C./0,35 mm.
Bu	alilo	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	48-50°C.
Alilo	Pr	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	60-61°C.

410287



<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>constante</u>
Et	Et	Pro(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	57,5-58°C.
Et	Et	EtO(CH ₂) ₃ SO ₂	aceite	²¹ _D 1,5012 (95,8)
Et	prop-2-inilo	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	56 - 58 °C.
Hex	Pr	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²¹ _D 1,4931 (98,4)
Et	i-Pr	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	85-85,5°C.
Et	i-Pr	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	64 - 65°C.
Pr	prop-2-inilo	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	61 - 63°C.
Pr	i-Pr	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	73,5 - 74,5°C.
alilo	alilo	EtO(CH ₂) ₃ SO ₂	aceite	²¹ _D 1,5128 (97,2)
alilo	alilo	Pro(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	49 -49,5°C.
alilo	Pr	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	55 - 55,5°C.

24

41028724 Oct. 1973



<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>	<u>Estado físico</u>	<u>constante</u>
2-metilalilo	2-metilalilo	$\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OEt}$	sólido	69 - 70°C.
2-metilalilo	2-metilalilo	$\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$	sólido	36,5 - 37°C.
s-Bu	Pr	$\text{MeO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$	sólido	42 - 44°C.
Et	prop-2-inilo	$\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$	sólido	81,5 - 83,5°C.
s-Bu	Pr	$\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$	sólido	38 - 40,5°C.
i-Pr	Pr	$\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$	sólido	73,5 - 75,5°C.
alilo	alilo	$\text{BuO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$	aceite	n_D^{26} 1,5082
Hex	alilo	$\text{MeO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$	aceite	n_D^{22} 1,5031 (99,0)
Hex	alilo	$\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$	aceite	n_D^{22} 1,5016
s-Bu	Pr	$\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$	sólido	38 - 40,5°C. (97,5)
Bu	Et	$\text{MeO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$	aceite	n_D^{26} 1,5006

<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
Hex	Et	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	42 - 43°C.
Hex	Et	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²² n _D 1,4977 (96,3)
i-Bu	alilo	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²⁶ n _D 1,5052
alilo	i-Pr	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	77 - 80°C.
alilo	i-Pr	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	52 - 54°C.
Pen	Et	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	25°C.
Pen	Et	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	25°C.
i-Bu	alilo	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²⁶ n _D 1,5015
Pen	alilo	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²² n _D 1,5043
i-Pen	Et	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	25°C.

410287

24 oct. 1973



410287



<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
i-Bu	Et	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	25°C.
i-Bu	Et	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	25°C.
Pen	alilo	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²³ _D 1,5022
Bu	Et	PrO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²⁶ _D 1,4941 (99,8)
Bu	Et	MeO(CH ₂) ₃ SO ₂	aceite	²² _D 1,4978 (99,2)
alilo	Pr	MeO(CH ₂) ₃ SO ₂	aceite	²² _D 1,5063 (99,6)
alilo	Pr	i-PrO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²⁶ _D 1,4944 (99,3)
Et	Et	CH ₂ =CHCHO(CH ₂) ₂ S	líquido	148 - 153°C./0,05 mm.
alilo	alilo	CH ₂ =CHCHO(CH ₂) ₂ S	aceite	²⁴ _D 1,5406 (87,6)

410287240



<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
alilo	alilo	MeO(CH ₂) ₂ SO	aceite	²⁵ _D 1,5058

Se obtuvieron análisis elementales satisfactorios para todos los compuestos incluidos en la lista.

410287 2437



EJEMPLO 2

Este Ejemplo ilustra la preparación de compuestos de fórmula I.

Una solución de 5,67 g de 3-isobutil-
5 sulfonil-1,2,4-triazol, 5,46 g de cloruro de N-etil-N-
-(2-metoxietil)-carbamoilo, 6 ml de trietilamina y 40
ml de tetrahidrofurano seco, se mantuvo a temperatura
ambiente (20°C) durante 72 horas. La mezcla se filtró
para separar el clorhidrato de trietilamina y el fil-
10 trado se evaporó obteniéndose un aceite residual. Este
aceite se lavó con éter de petróleo, punto de ebulli-
ción 40 - 60°C (3 x 100 ml) y después se disolvió en
éter. La solución etérea se filtró para separar indi-
cios de material insoluble y el filtrado se evaporó
15 obteniéndose un aceite residual que se mantuvo a 100°C.
en vacío durante 2 horas para eliminar todo indicio de
material volátil. Así se obtuvo 1- \square N-etil-N-(2-metoxi-
etil) carbamoil-3-isobutilsulfonil-1,2,4-triazol en
forma de un aceite, n_D^{25} 1,4984.

20 El nuevo compuesto intermedio usado en
la preparación antes descrita se preparó del siguien-
te modo. Se preparó N-etil-N-2-metoxietilamina, punto
de ebullición 115-116°C., mediante reacción de etilami-
na y 1-bromo-2-metoxietano en proporción molecular de

25

410287



3 a 1, en solución acuosa que contenía 1 equivalente de hidróxido sódico, a 30 - 50°C. A una solución agitada de 89,1 g de fosgeno en 500 ml de éter anhidro a -20°C se añadió una solución de 30,9 g de N-etil-N-2-metoxietil
5 amina en 50ml de éter seco, manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción en -20°C. La mezcla agitada se dejó después que se calentara a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla de reacción se filtró, se evaporó en vacío por debajo de 25°C para eliminar el disolvente y se obtuvo el producto cloruro de N-(2-metoxietil)-
10 -N-etilcarbamoilo en forma de líquido de color amarillo pálido.

De modo semejante se prepararon los compuestos siguientes:

410287



R^1	R^2	R^3	Estado físico	Constante
Pr	EtO(CH ₂) ₂	PrSO ₂	aceite	n_D^{25} 1,4918
Pr	EtO(CH ₂) ₂	i-PrSO ₂	aceite	n_D^{23} 1,4940
Pr	EtO(CH ₂) ₂	BuSO ₂	aceite	n_D^{23} 1,4906
Pr	EtO(CH ₂) ₂	i-BuSO ₂	aceite	n_D^{23} 1,4906
Et	MeO(CH ₂) ₂	PrSO ₂	aceite	n_D^{24} 1,5008
Et	MeO(CH ₂) ₂	i-PrSO ₂	aceite	n_D^{24} 1,5020
Et	MeO(CH ₂) ₂	BuSO ₂	aceite	n_D^{24} 1,4984
Pr	MeO(CH ₂) ₂	PrSO ₂	sólido	45 - 45,5°C.

410287
24 Oct. 1973



R^1	R^2	R^3	Estado físico	Constante
Pr	$\text{MeO}(\text{CH}_2)_2$	i-PrSO ₂	aceite	n_D^{24} 1,4978
Pr	$\text{MeO}(\text{CH}_2)_2$	BuSO ₂	aceite	n_D^{24} 1,4960
Pr	$\text{MeO}(\text{CH}_2)_2$	i-BuSO ₂	aceite	n_D^{25} 1,4942
Et	$\text{EtO}(\text{CH}_2)_2$	EtSO ₂	aceite	n_D^{25} 1,5000
Et	$\text{EtO}(\text{CH}_2)_2$	PrSO ₂	aceite	n_D^{25} 1,4960
Et	$\text{EtO}(\text{CH}_2)_2$	i-PrSO ₂	aceite	n_D^{25} 1,4952
Et	$\text{EtO}(\text{CH}_2)_2$	BuSO ₂	aceite	n_D^{25} 1,4918

410287²⁴



<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
Pr	MeO(CH ₂) ₂	EtSO ₂	aceite	n _D ²⁴ 1,5005
Et	MeO(CH ₂) ₂	EtSO ₂	aceite	n _D ²⁴ 1,5036
EtO(CH ₂) ₃	Et	EtSO ₂	aceite	n _D ²⁵ 1,4975
EtO(CH ₂) ₂	Pr	EtSO ₂	aceite	n _D ²² 1,4956
MeO(CH ₂) ₂	Et	i-BuSO ₂	aceite	n _D ²³ 1,5010 (97,3)
EtO(CH ₂) ₂	Et	i-BuSO ₂	aceite	n _D ²² 1,4941 (90,2)
EtO(CH ₂) ₂	alilo	EtSO ₂	aceite	n _D ²² 1,5071

4162874



<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
EtO(CH ₂) ₂	alilo	EtSO ₂	aceite	²² _{n_D} 1,5039
EtO(CH ₂) ₂	alilo	BuSO ₂	aceite	²² _{n_D} 1,5014
Bu	EtO(CH ₂) ₂	EtSO ₂	aceite	²² _{n_D} 1,4978 (95,2)
Bu	EtO(CH ₂) ₂	PrSO ₂	aceite	²² _{n_D} 1,4949 (96,8)
Bu	EtO(CH ₂) ₂	BuSO ₂	aceite	²² _{n_D} 1,4930 (95,8)
alilo	Meo(CH ₂) ₂	EtSO ₂	aceite	²⁴ _{n_D} 1,5112 (93,2)
alilo	Meo(CH ₂) ₂	PrSO ₂	aceite	²⁴ _{n_D} 1,5075

1 5 1

<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R²</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
alilo	MeO(CH ₂) ₂	BuSO ₂	aceite	²⁴ _n _D 1,5054
alilo	MeO(CH ₂) ₂	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²⁴ _n _D 1,5041 (83,3)
Bu	MeO(CH ₂) ₂	EtSO ₂	aceite	¹⁹ _n _D 1,5020 (93,2)
Bu	MeO(CH ₂) ₂	PrSO ₂	aceite	¹⁹ _n _D 1,4992 (93,6)
Bu	MeO(CH ₂) ₂	BuSO ₂	aceite	¹⁹ _n _D 1,4961 (92,0)
Bu	MeO(CH ₂) ₂	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	¹⁹ _n _D 1,4952 (90,6)
Et	MeO(CH ₂) ₂	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	51,5 - 52,5°C.

410287



410287

24 Oct. 1973



<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
EtO(CH ₂) ₃	alilo	EtSO ₂	aceite	²¹ _{n_D} 1,5101 (99,4)
EtO(CH ₂) ₃	alilo	PrSO ₂	aceite	²¹ _{n_D} 1,5070 (94,9)
EtO(CH ₂) ₃	alilo	BuSO ₂	aceite	²¹ _{n_D} 1,5042 (96,4)
PrO(CH ₂) ₂	Et	EtSO ₂	aceite	²¹ _{n_D} 1,5010 (97,0)
PrO(CH ₂) ₂	Et	PrSO ₂	aceite	²¹ _{n_D} 1,4980 (97,4)
PrO(CH ₂) ₂	Et	BuSO ₂	aceite	²¹ _{n_D} 1,4973 (96,5)

1 51 1

<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
PrO(CH ₂) ₂	Et	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²¹ _D 1,4966 (95,3)
Et	MeO(CH ₂) ₂	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²³ _D 1,5042 (93,8)
Pr	MeO(CH ₂) ₂	s-BuSO ₂	sólido	55,5 - 56,5°C.
Pr	MeO(CH ₂) ₂	PenSO ₂	aceite	²¹ _D 1,4970 (97,8)
Pr	MeO(CH ₂) ₂	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²¹ _D 1,5021 (95,0)
Et	EtO(CH ₂) ₂	PenSO ₂	aceite	²¹ _D 1,5002 (92,1)
Et	EtO(CH ₂) ₂	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²¹ _D 1,4966 (96,5)

410287

24



410287



<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
Pr	MeO(CH ₂) ₂	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²¹ _D n _D 1,5004 (93,9)
Pr	EtO(CH ₂) ₂	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	42 - 43,5 ⁹⁰ .
Pr	EtO(CH ₂) ₂	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²² _D n _D 1,4990 (96,2)
Pr	EtO(CH ₂) ₂	PenSO ₂	aceite	²² _D n _D 1,4948 (96,7)
EtO(CH ₂) ₃	Et	i-PrSO ₂	aceite	²³ _D n _D 1,4960 (96,6)
EtO(CH ₂) ₃	Et	BuSO ₂	aceite	²³ _D n _D 1,4978 (96,5)
EtO(CH ₂) ₃	Et	i-BuSO ₂	aceite	²⁵ _D n _D 1,4958 (95,4)

R^1	R^2	R^3	Estado físico	Constante
$EtO(CH_2)_3$	Et	$PrSO_2$	aceite	$25 \frac{n}{D} 1,4952 (98,3)$
$EtO(CH_2)_3$	Et	$PrSO_2$	aceite	$23 \frac{n}{D} 1,4958 (94,2)$
$i-PrO(CH_2)_2$	Et	$EtSO_2$	aceite	$22 \frac{n}{D} 1,4983 (98,5)$
$i-PrO(CH_2)_2$	Et	$PrSO_2$	aceite	$22 \frac{n}{D} 1,4958 (97,4)$
$i-PrO(CH_2)_2$	Et	$BuSO_2$	aceite	$22 \frac{n}{D} 1,4941 (95,9)$
$i-PrO(CH_2)_2$	Et	$EtO(CH_2)_2SO_2$	aceite	$22 \frac{n}{D} 1,4930 (83,8)$
$PrOCH_2CHMe$	Et	$PrSO_2$	aceite	$22 \frac{n}{D} 1,4940 (63,8)$
$PrOCH_2CHMe$	Et	$BuSO_2$	aceite	$22 \frac{n}{D} 1,4930 (67,7)$

41037



410287



24 OCT. 1973

<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
MeO(CH ₂) ₃	Et	EtSO ₂	aceite	²² _D n 1,5021 (96,1)
MeO(CH ₂) ₃	Et	PrSO ₂	aceite	²² _D n 1,4992 (96,8)
MeO(CH ₂) ₃	Et	BuSO ₂	aceite	²² _D n 1,4974 (97,8)
MeO(CH ₂) ₃	Et	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²² _D n 1,5000 (98,0)
Pr	MeOCH ₂	PrSO ₂	aceite	²⁶ _D n 1,5012 (93,9)
Pr	MeOCH ₂	s-BuSO ₂	sólido	55,5 - 56,5°C.
BuO(CH ₂) ₂	alilo	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²¹ _D n 1,4991 (96,3)

! 50 !

Se obtuvieron análisis elementales satisfactorios para todos los compuestos incluidos en la lista anterior.

410287



EJEMPLO 3

Este Ejemplo ilustra la preparación de compuestos de fórmula I.

5 Una solución de 0,03 moles de 3-propilsulfonil-1,2,4-triazol, 10 ml de trietilamina, y 0,03 moles de cloruro de N-propil-N-(2-cloroalil)carbamoilo en 40 ml de tetrahidrofurano seco se calentó a reflujo durante 15 horas. La mezcla se enfrió después y se
10 filtró el clorhidrato de trietilamina. Después de eliminar el disolvente se disolvió el producto en cloruro de metileno y se lavó con agua la solución. El producto se recristalizó en una mezcla de éter/éter de petróleo (punto de ebullición 40-60°C). Se obtuvo
15 1-[N-propil-N-(2-cloroalil)carbamoil]-3-propilsulfonil-1,2,4-triazol, punto de fusión 51,5-52°C. El análisis elemental fue satisfactorio.

El nuevo cloruro de carbamoilo usado en la reacción anterior se preparó de la siguiente manera:

20 Se disolvieron 80 g de hidróxido sódico en lentejas en 350 ml de agua en un matraz de dos litros agitado. La solución se enfrió y se añadieron 295 g de propilamina. La temperatura se ajustó a 40°C y se mantuvo en este nivel mientras se añadían 222 g de
25 2,3-dicloropropeno durante un periodo de tiempo de unas



dos horas. Se apreció desprendimiento de calor. Después de agitar durante otras dos horas a 40°C la mezcla se llevó gradualmente a reflujo sobre un baño de vapor. Se calentó a reflujo suavemente durante dos horas y se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 15 horas. Se destiló el exceso de propilamina a través de una columna rellena con perlas de vidrio, de 40 cm. Después de enfriar, la capa superior de amina se separó y se introdujo con agitación en una solución enfriada de ácido clorhídrico concentrado en agua.

La capa acuosa se extrajo con éter y el extracto se agitó durante diez minutos con la solución de ácido clorhídrico. El éter se separó y desechó y la solución acuosa se evaporó en vacío sobre el baño de vapor de agua. Se añadió agua, se enfrió en hielo la solución y se añadieron 200 ml de hidróxido sódico 18,5 N. Se separó la capa de amina, se secó sobre cantidades sucesivas de lentejas de hidróxido sódico y se destiló en un baño de aceite a través de una columna rellena con perlas de vidrio. El producto, N-(2-cloroalil)propilamina, tenía un punto de ebullición de 148-153°C.

Se agitaron y calentaron a reflujo 250 ml de acetato de etilo mientras se hacía pasar una corriente viva de fosgeno a su través. Se añadió después una so-

410287



24.00.1973

lución de 0,25 moles de N-(2-cloroalil)propilamina
en 75 ml de acetato de etilo, gota a gota, durante
un periodo de tiempo de unas 4 horas y media. Des-
pués de hacer pasar fosgeno durante otros quince
5 minutos, se eliminó en vacío el acetato de etilo y
se destiló en vacío el producto; se obtuvo el clo-
ruro de N-propil-N-(2-cloroalil)carbamoilo, punto
de ebullición 97-99°C/17 mm.

El intermedio de triazol usado en la prepa-
10 ración se preparó de la siguiente manera.

Se añadió 3-mercapto-1,2,4-triazol (20,2 g)
a una solución de 4,8 g de sodio en 150 ml de etanol
absoluto. Cuando se completó la disolución se añadie-
ron 24,6 g de bromuro de propilo. La mezcla agitada
15 se calentó gradualmente a ebullición a reflujo, se
calentó a reflujo durante 1 hora, se enfrió a tempe-
ratura ambiente y se filtró. El filtrado se destiló
hasta sequedad a presión reducida y el residuo se
disolvió en éter. La solución resultante se filtró,
20 se secó sobre sulfato sódico anhidro y se destiló a
presión reducida obteniéndose 3-propiltio-1,2,4-tria-
zol, punto de ebullición 143-144°C/1 mm. Este pro-
ducto solidificó; punto de fusión 53-56°C.

A una solución de 14,3 g de 3-propiltio-
25 1,2,4-triazol en 100 ml de ácido acético glacial se

410287



añadieron 28,5 ml de solución de peróxido de hidrógeno
de 100 volúmenes (2,5 proporciones moleculares). La
solución se calentó gradualmente a 95-100°C, se mantu-
vo en esta temperatura durante 2 horas y después se
5 destiló hasta sequedad a presión reducida. El resi-
duo se recristalizó en tolueno obteniéndose 3-propil-
sulfonil-1,2,4-triazol, punto de fusión 116-117°C. El
análisis elemental fue satisfactorio.

10 Los compuestos siguientes se prepararon de
modo semejante.

<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
ClCH ₂ CH ₂	Pr	MeSO ₂	sólido	106,5 - 107
2-cloroalilo	Pr	s-BuSO ₂	aceite	²⁶ n _D 1,5178
2-cloroalilo	Et	i-PrSO ₂	sólido	75,5 - 76,5 ^o C
2-cloroalilo	Et	BuSO ₂	aceite	²² n _D 1,5198 (97,1)
2-cloroalilo	Et	i-BuSO ₂	aceite	²² n _D 1,5195 (97,9)
2-cloroalilo	Et	s-BuSO ₂	aceite	²² n _D 1,5231 (98,1)
2-cloroalilo	Et	EtSO ₂	aceite	²² n _D 1,5298 (96,4)
2-cloroalilo	Et	PrSO ₂	aceite	²² n _D 1,5243 (97,2)
2-cloroalilo	alilo	EtSO ₂	aceite	²⁶ n _D 1,5306
2-cloroalilo	alilo	PrSO ₂	aceite	²⁶ n _D 1,5260

1 2 1

410287


24



<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
2-cloroalilo	alilo	i-PrSO ₂	aceite	²⁶ _{n_D} 1,5274
2-cloroalilo	alilo	BuSO ₂	aceite	²⁶ _{n_D} 1,5220 (94,9)
2-cloroalilo	alilo	i-BuSO ₂	aceite	²⁶ _{n_D} 1,5214 (94,8)
2-cloroalilo	alilo	s-BuSO ₂	aceite	²⁶ _{n_D} 1,5248 (95,3)
2,3-dicloroalilo	Et	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	82 - 83,5°C.
2-cloroalilo	Et	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	52 - 53°C.
2-cloroalilo	Et	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	79,5 - 80°C.
2-cloroalilo	Pr	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	58 - 60°C.
2-cloroalilo	Pr	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	47 - 49°C.
ClCH ₂	Et	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	71 - 72°C.
2-cloroalilo	alilo	MeO(CH ₂) ₂ SO ₂	aceite	²⁶ _{n_D} 1,5256 (93,4)
2-cloroalilo	alilo	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	71 - 80°C.

410287



410287
 24 OCT 1973


<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
2-cloroalilo	Pr	BuSO ₂	aceite	²⁵ _n 1,5136
2-cloroalilo	Pr	EtSO ₂	sólido	^D 50 - 50,5°C.
2-cloroalilo	Pr	i-BuSO ₂	aceite	²⁵ _n 1,5125
2-cloroalilo	Pr	i-PrSO ₂	aceite	²⁵ _n 1,5168
Et	ClCH ₂ CH ₂	EtSO ₂	sólido	^D 73 - 74°C.
Pr	ClCH ₂ CH ₂	EtSO ₂	sólido	^D 55 - 56°C.

Se obtuvieron análisis elementales satisfactorios para todos los compuestos incluidos en la lista anterior.

410287 JUN. 1973



EJEMPLO 4

Este Ejemplo ilustra la preparación de un compuesto de fórmula I.

5 Una solución de 7,5 g de 1-dipropilcarbamoil-3-butilsulfinil-1,2,4-triazol y 4 ml de piridina
seca en 15 ml de cloruro de metileno, se enfrió en hielo y se agitó mientras se añadía lentamente una solución de 2 ml. de cloruro de sulfurilo en 10 ml de cloruro de metileno. La agitación en el baño de hielo se
10 continuó durante una hora, seguida de agitación a temperatura ambiente durante otra hora más. La solución se lavó rápidamente con agua enfriada con hielo, se secó sobre sulfato magnésico y se eliminó el disolvente en vacío. El producto, 1-dipropilcarbamoil-3-
15 -(1-clorobutilsulfinil)-1,2,4-triazol, era una goma viscosa que no cristalizó aún cuando se enfrió en una mezcla de dióxido de carbono sólido y acetona. El análisis elemental resultó satisfactorio.

EJEMPLO 5

20 Este Ejemplo ilustra la preparación de compuestos de fórmula I.

Una solución de 0,03 moles de 3-propil-sulfonil-1,2,4-triazol, 6 ml de trietilamina y 0,033 moles de cloruro de N-etil-N-ciclopropilcarbamoilo en
25

410287²⁴³⁰



40 ml de tetrahidrofurano seco, se calentó a reflujo durante 5 horas. La mezcla de reacción enfriada se filtró para eliminar el clorhidrato de trietilamina y el filtrado se evaporó para eliminar el disolvente. Se trató con carbón vegetal una solución etérea del producto líquido, se evaporó el éter y el residuo se calentó a 120°C en alto vacío para destilar el producto purificado, 1-(N-etil-N-ciclopropilcarbamoil)-²²-3-propilsulfonil-1,2,4-triazol n_D 1,5148 (96,6% del isómero 1 mediante valoración por CCD). El análisis elemental resultó satisfactorio.

El nuevo cloruro de carbamoilo usado en la reacción anterior se preparó como sigue.

En primer lugar se preparó la nueva N-etil-N-ciclopropilamina. Se diluyeron 28,5 g de ciclopropilamina con 75 ml de etanol absoluto y se enfrió por debajo de 20°C mientras se añadían 19,8 g de acetaldehído durante un periodo de tiempo de quince minutos. La solución se añadió a 75 ml de etanol absoluto en el que habían sido reducidos 0,3 g de óxido de platino, a temperatura y presión ambiente. La solución se añadió y se hidrogenó del mismo modo y la cantidad de hidrógeno teórica se absorbió en cinco horas. Después de separar del catalizador por decantación, la solución se hizo fuertemente ácida por adición de 50 ml de ácido clorhídrico concentrado y se

4100-27



evaporó en vacío en un baño de vapor de agua. El residuo se disolvió en 70 ml de agua y se liberó la amina mediante la adición de 50 ml de hidróxido sódico 18,5 N.

5 La capa de amina se separó y se secó sobre cantidades sucesivas de lentejas de hidróxido sódico. Se destiló desde óxido de bario obteniéndose un producto líquido, punto de ebullición 82-85°C.

10 Se agitaron y calentaron a reflujo 250 ml de acetato de etilo mientras se hacía pasar a su través una corriente de fosgeno a presión. Después de unos diez minutos se añadió gota a gota una solución de 21,95 g de ciclopropilamina en 75 ml de acetato de etilo, por debajo de la superficie del líquido, durante un período de 2 horas y media. Después de otros 15 quince minutos se destiló el acetato de etilo y el aceite residual se destiló en vacío; punto de ebullición 96°C/17 mm.

Los compuestos siguientes fueron preparados de semejante manera.

<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>Estado físico</u>	<u>Constante</u>
Et	ciclopropilo	BuSO ₂	sólido	68 - 68,5°C.
Et	ciclopropilo	i-PrSO ₂	sólido	51 - 52°C.
Et	ciclopropilo	EtSO ₂	aceite	¹⁵ _D 1,5214 (94,7)
Et	ciclopropilo	EtO(CH ₂) ₂ SO ₂	sólido	89,5 - 90,5°C.
Pr	ciclopropilo	EtSO ₂	aceite	²² _D 1,5147 (94,5)
Pr	ciclopropilo	PrSO ₂	aceite	²² _D 1,5100 (95,1)
Pr	ciclopropilo	i-PrSO ₂	aceite	²² _D 1,5114 (98,4)
Pr	ciclopropilo	BuSO ₂	aceite	²² _D 1,5079 (97,3)

Se obtuvieron análisis elementales satisfactorios para todos los compuestos incluidos en la lista anterior.

41037

24



410287

24 Oct



EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra la preparación de un compuesto de fórmula I mediante un método alternativo a través de un intermedio de cloruro de triazolcarbonylo.

5

Una mezcla de 191 g de 3-(2-metoxietilsulfonil)-1,2,4-triazol y 8,25 ml de piridina seca en 100 ml de tetrahidrofurano seco, se añadió gota a gota con agitación a una solución de 10 g de fosgeno en 100 ml de tetrahidrofurano seco, manteniéndose la temperatura por debajo de 15°C durante la adición, mediante enfriamiento con hielo/agua. Al término de la adición la mezcla se agitó durante otros 30 minutos.

10

El clorhidrato de piridina que precipitó, se filtró rápidamente y el filtrado se agitó y enfrió en condiciones anhidras mientras se añadía gota a gota a una temperatura por debajo de 20°C, una solución de 10,1 g de dipropilamina y 8,25 ml de piridina seca en 50 ml de tetrahidrofurano seco. Al término de la adición la mezcla se agitó de nuevo durante 30 minutos.

15

20

El clorhidrato de piridina que precipitó se filtró y se eliminó el disolvente del filtrado mediante destilación en vacío obteniéndose un residuo que se disolvió después en cloruro de metileno y se lavó con hidróxido sódico N/2, con agua y finalmente

25

4102827



5 con ácido clorhídrico N/2 (75 ml de cada uno). El cloruro de metileno se eliminó a presión reducida obteniéndose un sólido que por cristalización en una mezcla de benceno éter de petróleo, punto de ebullición 40-60°C, proporcionó el producto puro 1-dipropilcarbamoil-3-(2-metoxietilsulfonil)-1,2,4-triazol, punto de fusión 76-78°C.

EJEMPLO 7

10 Este Ejemplo ilustra la preparación de un compuesto de fórmula I mediante un método alternativo a través de un intermedio de carbamoilbistriazol.

15 Una solución de 19,1 g de 3-(2-metoxietilsulfonil)-1,2,4-triazol y 8,25 ml de piridina seca en 100 ml de tetrahidrofurano seco, se añadió gota a gota con agitación bajo condiciones anhidras a una solución de 5 g de fosgeno en 100 ml de tetrahidrofurano. La temperatura se mantuvo por debajo de 15°C durante la adición por medio de refrigeración con hielo/agua. Tuvo lugar inmediatamente la precipitación y la mezcla se
20 agitó durante otros 30 minutos al terminar la adición. El clorhidrato de piridina que precipitó se separó por filtración después rápidamente.

25 Entonces se añadió gota a gota, con agitación, al filtrado preparado anteriormente, bajo condiciones anhidras, una solución de 7 ml de dipropilami-

41020



24 OCT 1973

na en 50 ml de tetrahidrofurano seco, manteniéndose la temperatura por debajo de 20°C durante la adición. Se observó una reacción exotérmica y la mezcla se agitó durante otros 30 minutos al término de la adición.

5 El disolvente se eliminó después de la mezcla por destilación en vacío y el residuo se disolvió en cloruro de metileno. Esta solución se lavó en tonces con tres porciones de 75 ml de solución de hidróxido sódico N/2, con 75 ml de agua y finalmente
10 con 75 ml de ácido clorhídrico N/2. El disolvente se eliminó obteniéndose un producto sólido que por cristalización en una mezcla de benceno/éter de petróleo (punto de ebullición 40-60°C) proporcionó el producto
15 puro 1-dipropilcarbamoil-3p(2-metoxisulfonil)-1,2,4-triazol, punto de fusión 75-78°C.

EJEMPLO 8

Este Ejemplo ilustra la preparación de una composición que comprende un compuesto de fórmula I.

20 Se preparó un polvo dispersable moliendo conjuntamente una mezcla de los ingredientes que siguen, en un molino de martillos.

410287

24 OCT. 1973



	% p/p
1-Dialilcarbamoil-3-(2-etoxietil-sulfonil)-1,2,4-triazol	25,0
N-metil-N-palmitoiltaurato de sodio	6,0
5 di-octilsulfosuccinato de sodio	0,5
Acido silícico coloidal	25,0
Caolín	43,5

Se prepararon polvos dispersables similares en los que el compuesto de triazol de la formulación anterior fue reemplazado por los compuestos siguientes.

- 10 1-Dialilcarbamoil-3-(2-metoxietilsulfonil)-1,2,4-triazol
- 15 1-Dipropilcarbamoil-3-(2-etoxietilsulfonil)-1,2,4-triazol

EJEMPLO 9

Este Ejemplo ilustra la preparación de una composición que comprende un compuesto de fórmula I.

20 Se preparó un concentrado emulsionable adecuado para diluir con agua formando una emulsión acuosa, a partir de los ingredientes siguientes.

470287 OCT. 1973



	% p/p
1-(N-etil-N-2-metoxietilcarbamoil)-3-etil-	
sulfonil-1,2,4-triazol	20,0
Dodecilbencenosulfonato cálcico	2,5
5 Nonilfenoxipolietoxietanol *	2,5
Xileno	hasta 100,0
* Un condensado de nonilfenol-óxido de etileno que contenía un promedio de 14 moles de óxido de etileno por mol de nonilfenol.	
10	Se prepararon concentrados emulsionables semejantes en los que el compuesto de triazol de la formulación anterior fue reemplazado por los compuestos siguientes.
15	1-(N-etil-N-2-etoxietilcarbamoil)-3-n-butilsulfonil-1,2,4-triazol
	1-(N-etil-N-2-etoxietilcarbamoil)-3-isobutilsulfonil-1,2,4-triazol
	1-(N-propil-N-2-metoxietilcarbamoil)-3-n-butilsulfonil-1,2,4-triazol.

20 EJEMPLO 10

Este Ejemplo ilustra el uso herbicida de una composición que comprende un compuesto de fórmula I.

25 En ensayos llevados a cabo en invernadero, se sembraron bandejas de tierra con semillas de diver-

410287

24 OCT. 1973



5 sas malas hierbas y se rociaron inmediatamente después con suspensiones acuosas de los compuestos en ensayo a diversos grados de aplicación de tal compuesto en ensayo. Se utilizaron como testigos bandejas sembradas, de tierra que no había recibido tratamiento químico. A un grado de aplicación de 0,56 kg/hectárea todos los triazoles mencionados en los Ejemplos 8 y 9 reprimieron las malas hierbas: hierba del manzano silvestre, hierba de establo, alopécuro amarillo y hierba de Johnson (ni la germinación ni las plantas de siembra que brotaron resultaron dañadas grave e irreversiblemente).

EJEMPLO 11

15 Este Ejemplo ilustra el uso de composiciones herbicidas que comprenden un compuesto de fórmula I.

20 Se prepararon composiciones que contenían los compuestos siguientes como ingredientes activos:

1-(N-propil-N-prop-2-inilcarbamoil)-3-(2-etoxietil-sulfonil)-1,2,4-triazol.

1-[N-butil-N-(2-metoxietil)carbamoil]-3-propilsulfonil-1,2,4-triazol.

25 1-[N-alil-N-(2-etoxietil)carbamoil]-3-butilsulfo-

410287



nil-1,2,4-triazol.

1-(N-butil-N-etilcarbamoil)-3-2-etoxietilsulfonil)-
-1,2,4-triazol.

1-(N-ciclopropil-N-propilcarbamoil)-3-butilsulfonil-
-1,2,4-triazol.

5

Se hicieron crecer plantas de arroz, procedentes de semilla, en condiciones del cultivo del arroz, en invernadero. En la fase 2-3 hojas las bandejas que contenían las plantas fueron sembradas con hierba de establo y después rociadas con las composiciones anteriores, a un grado de aplicación de ingrediente activo de 0,14 kg/hectárea. Después de siete días las bandejas fueron inundadas con agua y examinadas 21 días después de rociar.

10

15

No se observó hierba de establo en las bandejas rociadas con las emulsiones acuosas antes descritas y no se observó efecto fitotóxico duradero sobre las plantas de arroz. En las bandejas testigo que no habían recibido tratamiento químico, tuvo lugar un crecimiento de hierba de establo.

20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el día 31 de Diciembre de 1971, Nº 61022/71 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

410287,31



5

REIVINDICACIONES

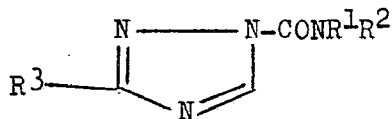
10

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de 1^{er}. Certificado de Adición, en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 398.531, solicitada el 31 de Diciembre de 1971, por: "Un procedimiento para la preparación de nuevos 1,2,4-triazoles", teniendo estos compuestos la fórmula general:

20



25

en la que R³ es alcohilsulfonilo que contiene de 1 a



410287



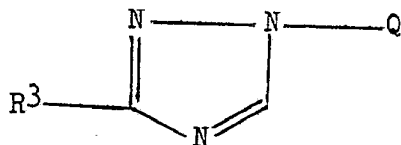
5 átomos de carbono, alqueniloxialcohilitio que contiene de 4 a 6 átomos de carbono, alcoxialcohilsulfinilo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, alcoxialcohilsulfonilo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, haloalcohilsulfinilo que contiene de 2 a 5 átomos de carbono o haloalcohilsulfonilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, R^1 es alcoholo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, alilo, 2-metilalilo, alcoxialcoholo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, alqueniloxialcoholo que contiene de 4 a 6 átomos de carbono, haloalcoholo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, 2-haloalilo ó 2,3-dihaloalilo, y R^2 es alcoholo que contiene 2 ó 3 átomos de carbono, alilo, 2-metilalilo, prop-2-inilo, alcoxialcoholo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, haloalcoholo que contiene 2 ó 3 átomos de carbono, 2,3-dihaloalilo o ciclopropilo, con tal que R^2 sea ciclopropilo o que al menos uno de los grupos R^1 , R^2 y R^3 contenga un sustituyente alcoxi o uno o dos sustituyentes halo, caracterizadas porque se hace reaccionar un compuesto de fórmula general R^1R^2NY con un compuesto de la fórmula general

25

28-5-75

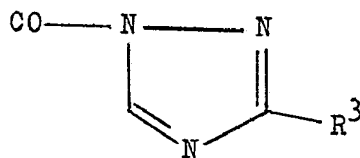
- 79 -

410287



5 en cuyas fórmulas R^1 , R^2 y R^3 son como se han definido anteriormente y (a) uno de Y y Q es hidrógeno y el otro es COCl, COBr ó COF, o (b) Y es hidrógeno y Q es el grupo

10



2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque Y es hidrógeno y Q es COCl.

15

3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque Y es COCl y Q es hidrógeno.

20

4ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 398.531, SOLICITADA EL 31 DE DICIEMBRE DE 1.971, POR: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS 1,2,4-TRIAZOLES".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

25

28-5-75

- 80 -



410287



Esta Memoria consta de ochenta y una hojas
escritas por una sola cara.

31 MAYO 1975

Madrid,

5

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "A. de Eizaburu", written over the typed name and the phrase "Por Poder.".

10

15

20

25

28-5-75

- 81 -

RRA

A small, circular handwritten mark or signature, possibly initials, located in the bottom left corner of the page.