

414824

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 339-Sp.

F. C. 28-5-75

NO. 2.	ADIN // 007D
--------	--------------



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA LUCHA SELECTIVA CONTRA MALEZAS EN
CULTIVOS DE REMOLACHA.-

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

El presente invento se refiere a un procedimiento para aplicar composiciones a base de nuevas 3-metil-4-amino-5-H-1,2,4-triacin-5-onas-6-fenil-sybstituidas como herbicidas selectivos en cultivos de remolachas; estos compuestos

5. como tales y su producción constituyen en parte el objeto



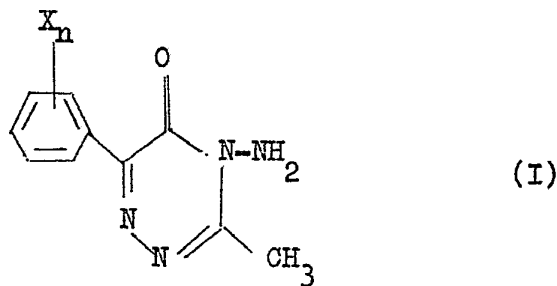
de dos solicitudes de patente anteriores.

5. Ya se ha dado a conocer que la 3-metiltio-4-amino-5-H-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona puede ser utilizada como herbicida (compárese, Patente alemana publicada no examinada No. 1.542.873). Ese compuesto, sin embargo, no es tolerado por plantas de remolacha. Además, es conocido que el carbamato de (3-metoxicarbonil-amino-fenil)-N-(3'-metil-fenilo) puede ser empleado como herbicida selectivo en cultivos de remolachas. Sin embargo, a bajas cantidades y concentraciones de aplicación, su eficacia, no siempre es enteramente satisfactoria.

10.

Ahora se ha encontrado que 3-metil-4-amino-5-H-1,2,4-triacin-5-onas 5-fenil-substituidas de la fórmula

15.



20.

en la cual representan X hidrógeno, halógeno, alquilo y alcoxi cada uno con hasta 6 átomos de carbono, halogenometilo con 1 a 3 átomos de halógeno y/o nitro y n un número entero de 1 a 3, muestran excelentes propiedades herbicidas y de tolerabilidad por remolachas.

25.

Sorprendentemente, las 3-metil-4-amino-5-H-1,2,4-triacin-5-onas-6-fenil-substituidas aplicables según el invento muestran una eficacia herbicida considerablemente superior que el carbamato de 3-(metoxi-carbonilamino-fenil)-N-(3'-me-

30.



5. til-fenilo) conocido del estado de la técnica, y una tolerabilidad substancialmente mejor por remolachas que la 3-metil-tio-4-amino-5-H-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona, cuyo dos compuestos son las sustancias activas más parecidas de igual orientación de actividad. Las sustancias aplicables según el invento, por consiguiente, representan un valioso enriquecimiento de la técnica.

10. Las sustancias aplicables según el invento están definidas generalmente por la fórmula (I). En la fórmula (I), X representa preferiblemente hidrógeno, alquilo lineal o ramificado y alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono; además, preferiblemente fluor y cloro, triclorometilo, fluordiclorometilo, difluoroclorometilo y trifluormetilo y el grupo nitro; n es preferiblemente uno de los números 1 y 2.

15. Como ejemplos de las sustancias aplicables según el invento, en detalle pueden mencionarse:

3-metil-4-amino-5-H-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-amino-5-H-6-(4-clorofenil)-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-amino-5-H-6-(3-clorofenil)-1,2,4-triacin-5-ona,
20. 3-metil-4-amino-5-H-6-(3-trifluormetilfenil)-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-amino-5-H-6-(4-metilfenil)-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-amino-5-H-6-(3-metilfenil)-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-amino-4-H-6-(4-ter-butilfenil)-1,2,4-triacin-5-ona,
25. 3-metil-4-amino-5-H-6-(3,4-dimetoxifenil)-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-amino-5-H-6-(4-metoxifenil)-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-amino-5-H-6-(4-nitrofenil)-1,2,4-triacin-5-ona.

30. Las sustancias aplicables según el invento como tales y su producción constituyen en parte el objeto de solicitudes de patente anteriores (Solicitudes de Patente alemanas

415824



- P 21 07 757.6 del 18.2.1971 y P 21 38 031.4 del 29.7.1971). Las mismas son obtenidas de tal manera que ya sea una 2-acilhidrazona de éster de ácido glioxílico se hace reaccionar con hidrcina en presencia de un disolvente orgánico y eventualmente en presencia de un catalizador básico a temperaturas entre preferiblemente 80 y 115°C; o sea un diazabutadieno se hace reaccionar con hidrcina eventualmente en presencia de un disolvente y de un agente ligador de ácidos a temperaturas entre preferiblemente 50 y 120°C. Como disolventes o diluyentes aplicables en el procedimiento mencionado en primer término entran en consideración líquidos apróticos de elevado punto de ebullición, tales como por ejemplo piridina, α -picolina, xileno o quinolina. La reacción puede ser llevada a cabo en presencia de un catalizador básico, tal como hidróxido de potasio, ter-butolato de potasio, o de bases orgánicas terciarias, tales como trietilamina, dimetilbencilamina o N-metil-morfolina. En el procedimiento mencionado en segundo lugar, como disolventes entran en consideración preferiblemente alcoholes, tales como por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol; como agente ligador de ácidos se emplea preferiblemente un exceso de hidrato de hidracina.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las substancias aplicables según el invento pueden ser obtenidas también en analogía con los procedimientos indicados en la literatura, por reacción de hidracidina acética con ácidos α -cetocarboxílicos [V. Uchytilova, P. Fiedler, M. Prystaš^u y J. Gut, Collect. Czechoslov. Chem. Commun 36, 1955 (1971)] o con ésteres de ácidos α -ceto-carboxílicos [M. Brugger, H. Wamhoff y F. Korte, Liebigs Am. Chem. 755 101(1972)]. La hidracidina acética puede ser preparada,
- 25.
- 30.



según W. Oberhummer [Mh. 63, 285 (1933)] a partir de hidroc-
loruro de éster acetimido-etílico y de 2 moles de hidracina.

5. Las sustancias activas según el invento tienen
excelentes propiedades herbicidas. Además, son muy bien tole-
radas por remolachas. Por ésto pueden ser aplicadas para la
lucha selectiva contra malezas en cultivos de remolachas.

10. Como malezas entran en consideración particularmente:
Dicotiledóneas, tales como mostaza (Sinapis), berro (Lepidium),
camomila (Matricaria), escabiosa (Galinsoga), pata de ganso
(Chenopodium), espérgula (Polygonum), ortiga (Urtica), zuzón
(Senecio); monocotiledóneas, tales como fléo (Phleum), poa
(Poa), cañuela (Festuca), eleusina (Eleusine), carricera
(Setaria), cizaña (Lolium), bromo (Bromus) mijo de gallina
(Echinochloa), avena loca (Avena fatua), alopecuro (Alopecu-
15. rus).

20. Las sustancias activas según la invención pueden ser
llevadas a las siguientes formulaciones usuales tales como
soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granu-
lados. Estas se preparan en forma en si conocida por ejemplo
por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, asi
como también solventes líquidos, gases licuados que se encuen-
tran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventual-
mente bajo utilización de agentes tensioactivos, o sea emul-
sionantes y/o dispersantes. En caso de utilización de agua
25. como diluyente, pueden utilizarse como disolventes auxilia-
res por ejemplo también solventes orgánicos. Como solventes
líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos
aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnafta-
lenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos ali-
fáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o
30.



- cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como los éteres y ésteres, cetonas, tal como acetona, metiletilcetona, metil-
5. lisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua; bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores
10. de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo freón; como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos molidos tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como
15. agentes emulsionantes entran en consideración emulsionantes no -ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

25. Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso.

30. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de apli-



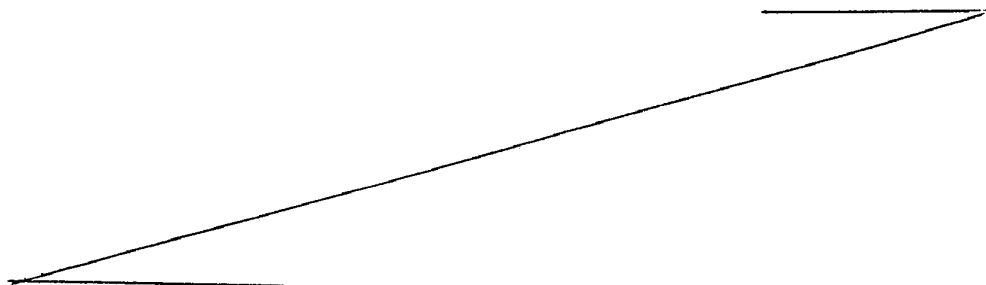
5. cación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.
10. Las concentraciones de la substancia activa en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1%.
15. Las substancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultrabajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.
20. Las substancias activas según el invento pueden ser aplicadas tanto en el procedimiento de aplicación de pre-brotadura, como también en aquel de post-brotadura. Son particularmente eficaces en la aplicación de post-brotadura y en esta forma de aplicación se distinguen por su tolerabilidad particularmente elevada por remolachas.
25. La superioridad de las substancias activas según el invento es demostrada por los siguientes ejemplos de aplicación:
- Ejemplo A
- Ensayo de aplicación pre-brotadura.
Disolvente: 5 partes en peso de acetona.
Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.
30. Para la producción de una preparación adecuada de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la substancia



activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

5. Semillas de las plantas de ensayo son sembradas en una tierra normal y, al cabo de 24 horas, son regadas con la preparación de sustancia activa, manteniéndose convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de superficie. La concentración de la sustancia activa en la preparación no es de importancia, decisiva es tan solo la cantidad de aplicación de la sustancia activa por unidad de superficie. Al cabo de tres semanas, se determina el grado de daño sufrido por las plantas de ensayo y se lo clasifica con los índices de 0 a 5, que tienen los siguientes significados:
- 10.
15. 0 ningún efecto
1 leves daños o retraso del crecimiento
2 daños manifiestos o inhibición del crecimiento
3 daños graves y desarrollo tan solo deficiente o brotadura de un 50 % de las plantas solamente
20. 4 plantas parcialmente destruidas después de la germinación o brotadura de un 25 % de las plantas solamente
5 plantas totalmente muertas o sin brotadura.

25. Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

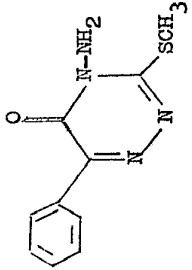
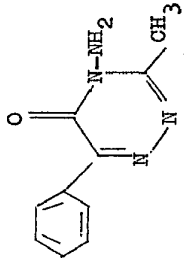


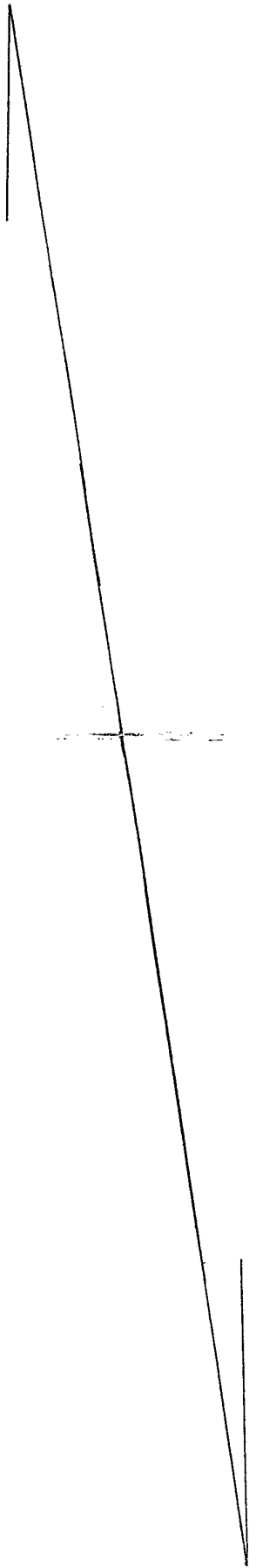
414824

414824



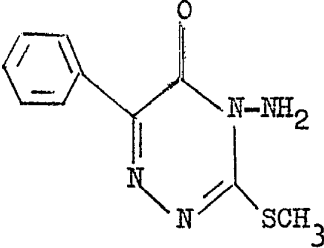
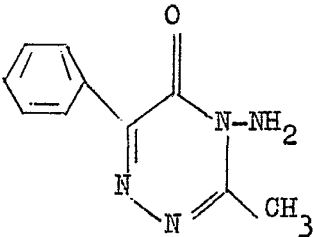
T A B L A A
Ensayo de aplicación pre-brotadura

Substancia activa	Cantidad de aplicación en l/ha	Remolachas	Galinsoga	Marricaria	Stellaria	Urtica	Poa
 (conocida)	5	5	5	5	5	5	5
	2,5	5	5	5	4	5	4
	5	0	5	5	4	5	5
	2,5	0	5	5	4	5	4-5



414824

T A B L A A
Ensayo de aplicación pre-brotado

Substancia activa	Cantidad de aplicación kg/ha	Remolachas
 (conocida)	5 2,5	5 5
	5 2,5	0 0



414824

-brotadura

Remola- chas	Galins- ga	Matri- caria	Stella- ria	Urtica	Poa
5	5	5	5	5	5
5	5	5	4	5	4
0	5	5	4	5	5
0	5	5	4	5	4-5

414824



Ejemplo B

Ensayo de aplicación post-brotadura.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5.

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10.

La preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de ensayo de una altura de 5 a 15 cm, de tal modo que son aplicadas por unidad de superficie las cantidades de sustancia activa indicadas en la tabla. Según la concentración de la preparación de rociada, la cantidad de aplicación de agua es de entre 1000 y 2000 litros/hectárea. Al

15.

cabo de tres semanas, se determinó el grado de daño sufrido por las plantas y se lo clasificó con los índices de 0 a 5 que tienen los siguientes significados:

0 ningún efecto

20.

1 manchas individuales de ligera quemadura

2 daños manifiestos en las hojas

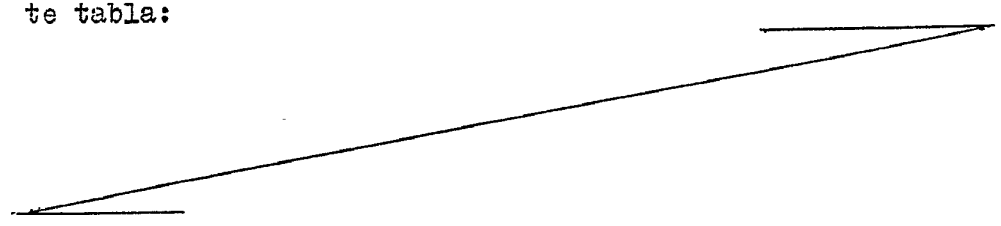
3 hojas individuales y partes de tallo parcialmente muertas

4 planta parcialmente destruida

5 planta totalmente muerta.

25.

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

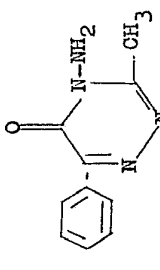
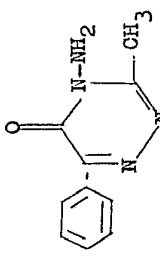
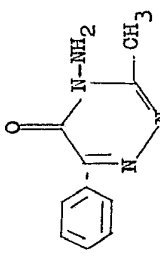
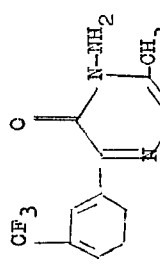


414824

T A B L A B
Ensayo de aplicación post-brotadura

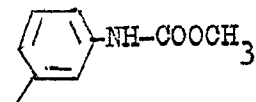
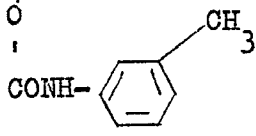
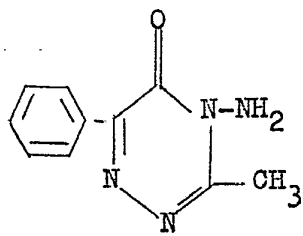
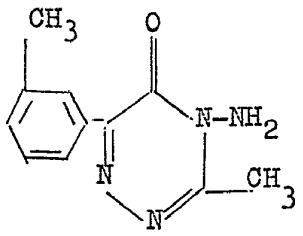
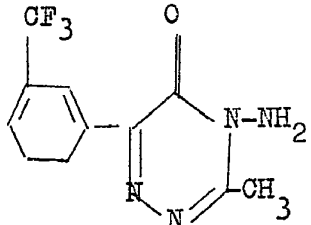
414824

Substancia activa: Remo-lachas, Avena fatus, Echino-chilca, Alopecurus myosuroides, Sorghum halepense, Poly-gonum, Ama-urtica

Substancia activa	Cantidad de aplicación	Remo-lachas	Avena fatus	Echino-chilca	Alopecurus myosuroides	Sorghum halepense	Poly-gonum	Ama-urtica
	4	0	3	4	4	4-5	5	3 5
	2	0	2	4	4	4-5	5	3 5
(conocida)	1	0	1-2	3	3	4-5	4-5	3 3
	4	0	5	5	5	5	5	5 5
	2	0	4	4	5	5	5	5 5
	1	0	3	3	4-5	4	5	5 5
	4	0	4	4	4	4-5	4	5 5
	2	0	4	4	4	4	3	5 5
	4	0	3	4	3	4-5	3	4-5 4-5
	2	0	2	3	2	3-4	2	3 4

414824

T A B L A B
Ensayo de aplicación post-b:

Substancia activa	Cantidad de aplicación	Remo-lachas	Avena fatua	Echin-chloa
  (conocida)	4	0	3	4
	2	0	2	4
	1	0	1-2	3
	4	0	5	5
	2	0	4	4
	1	0	3	3
	4	0	4	4
	2	0	4	4
	4	0	3	4
	2	0	2	3

B
n post-brotadura



414824

Echino- chloa	Alopecu- rus myosu- roides	Poa	Sorghum halepen- se	Poly- gonum	Ama- ranthus	Urtica
------------------	----------------------------------	-----	---------------------------	----------------	-----------------	--------

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

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

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

5	5	5	5	5	5	5
---	---	---	---	---	---	---

4	5	5	5	5	5	5
---	---	---	---	---	---	---

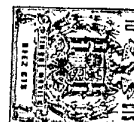
3	4-5	4	5	5	5	5
---	-----	---	---	---	---	---

4	4	4-5	5	4	5	5
---	---	-----	---	---	---	---

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

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

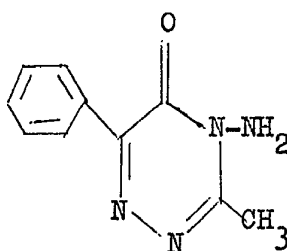
3	2	3-4	5	2	3	4
---	---	-----	---	---	---	---



Ejemplo 1

414/824

5.



Procedimiento a:

10.

23,4 g (0,1 mol) de 2-acetilhidrazona de éster etílico de ácido 1-fenil-glioxílico y 10,3 ml (0,2 moles) de hidrato de hidracina se mezclan con 100 ml de piridina secada sobre hidróxido de potasio, y se agita la mezcla durante 45 minutos a una temperatura de 100°C con reflujo.

15.

En su enfriamiento, la mezcla se solidifica formando una pasta compacta que se distribuye en 100 ml de agua y se agita durante unas horas. Por filtración se separa lo no disuelto, se lava el filtrado bien con agua y se lo seca y así se obtienen 7,1 g (36 % de la teoría) de 3-metil-4-amino-6-

20.

fenil-1,2,4-triacin-5-ona, del Pf. = 167-169°C.

Procedimiento b:

25.

244 g (0,97 moles) de 1-fenil-1-etoxicarbonil-4-cloro-2,3-diaza-pentadieno son instilados en una solución, calentada a 50°C, de 250 ml (4,8 moles) de hidrato de hidracina en 750 ml de isopropanol bajo refrigeración por reflujo. La velocidad de instilación es manejada de tal modo que la solución llega al comienzo de la ebullición. La refrigeración de reflujo es mantenida hasta el final de la instilación (72°C de temperatura exterior). Subsiguientemente se

30.

agregan 200 ml de agua y se agita durante la noche a la tem-



414824

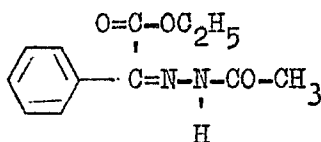
peratura ambiente.

Por filtración se aislan los cristales amarillos precipitados y se los lavan con agua y éter. Se concentra la lejía madre y se la elabora también. Se recrystaliza el producto en bruto en 1,4 litros de isopropanol/agua (80:20).

Se obtienen 140 g (70 % de la teoría) de 3-metil-4-amino-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona, del P.f. = 167-169°C.

Los productos de partida son preparados como sigue:

10.

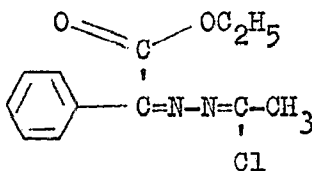


15.

Se disuelven 178 g (1 mol) de éster etílico de ácido fenilgloxílico y 74 g (1 mol) de acetilhidracina bien secada en 200 ml de metanol y se calienta la solución durante 20 minutos con reflujo; luego se elimina el disolvente por destilación, se enfría la preparación a 0°C y se inicia la cristalización por frotamiento con éter. Los cristales amarillentos aislados por filtración son lavados éter/éter de petróleo y se los secan. Se obtienen 190 g (81 % de la teoría) de 2-acetilhidrazona de éster etílico de ácido 1-fenil-gloxílico, del P.f. = 89°C.

20.

25.



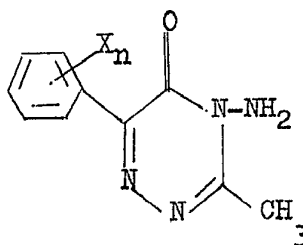
30.

234 g (1 mol) de 2-acetilhidrazona de éster etílico de ácido 1-fenil-gloxílico se disuelven en 500 ml de cloruro de metileno y a una temperatura de -5° a 0°C se mez-



5. cla la solución con 208 g (1 mol) de pentacloruro de fósforo agregados en porciones. Se agita durante aproximadamente una hora a 20°C y se calienta hasta la ebullición, hasta que termine el desarrollo de gas. Subsiguientemente se elimina el disolvente por destilación en vacío (temperatura de baño: 50°C). Se obtienen 244 g (97 % de la teoría) de 1-fenil-1-etoxicarbonil-4-cloro-2,3-diaza-pentadieno-1,3' como aceite amarillo del índice de refracción $n_D^{22} = 1,5650$.

10. En forma correspondiente a las indicaciones en el Ejemplo 1, se preparan todavía los siguientes compuestos de la fórmula general



15.

Ejemplo N°	X	n	Punto de fusión (°C)
2	4-Cl	1	97
20.	3-CF ₃	1	169
	3-CH ₃	1	107
	4-CH ₃	1	199
	4-C(CH ₃) ₃	1	140
	4-OCH ₃	1	206
25.	3,4-OCH ₃	2	220
	4-NO ₂	1	233
	3-Cl	1	138-139

NOTA

30.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,



así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar

5.

que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 18 de Mayo de 1.972, bajo el número P 22 24 161.8; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y

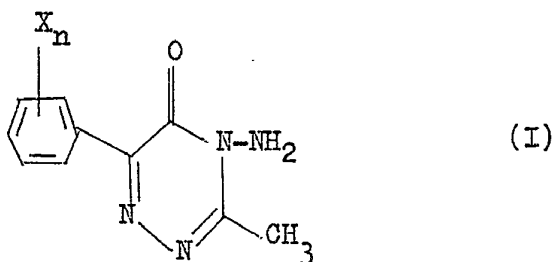
10.

por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA LUCHA SELECTIVA CONTRA MALEZAS EN CULTIVOS DE REMOLACHA; caracterizándose por lo siguiente:

15.

1.- Procedimiento para la lucha selectiva contra malezas en cultivos de remolacha, caracterizado porque un medio herbicida que, como componente activo, contiene un 0,01 hasta un 1 % de 3-metil-4-amino-5-H-1,2,4-triacin-5-onas 6-fenil-substituidas de fórmula

20.



25.

en la que X es hidrógeno, halógeno, alquilo y alcoxi cada uno con hasta 6 átomos de carbono, halogenometilo con 1 a 3 átomos de halógeno y/o nitro y n es un número entero de 1 a 3, y materiales de carga, así como en caso dado medios

30.

414824



tensioactivos, se dejan actuar sobre las malezas o su ambiente de vida.

5. 2.- Procedimiento para la lucha selectiva contra malezas en cultivos de remolacha, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 Mayo 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

A. GARCÍA ACEBO Y MUEY
por el Encargado L. Costa Fernández

2