

PATENTE DE INVENCION

NPD-1204-Sp.

16



F.C. 13-I-76

Int. Cl. C07D 11A01N

426352

## Memoria Descriptiva

sobre:

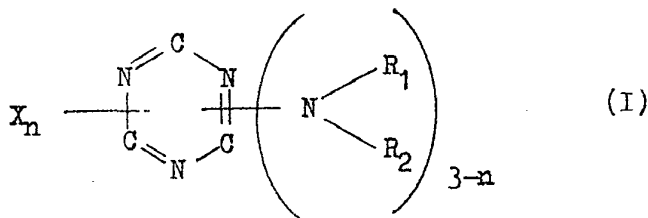
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TRIAZINAS TRI-SUSTITUIDAS

*Solicitante:* NATIONAL PATENT DEVELOPMENT CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 375 Park Avenue, New York, Estado de New York 10022, EE.UU. de A.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de nuevas triazinas.

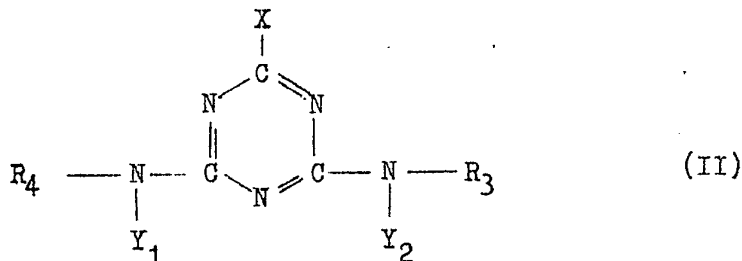
Los compuestos obtenidos según la invención son N-halotriazinas, con preferencia aquellas en las cuales el sustituyente halo tiene un número atómico de 17 a 53 inclusive, y más preferiblemente N-clorotriazinas de fórmula (I):

5



en la que  $n$  se elige entre 1 y 2;  $X$  es halógeno;  $R_1$  se elige entre hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, cianoalquilo, aralquilo y cicloalquilo;  $R_2$  se elige entre alquilo, alquenilo, aralquilo, cicloalquilo y Ar, eligiéndose la variable Ar entre fenilo, difenilo, naftilo y fenantrilo, tanto sustituidos como no, siendo elegidos los sustituyentes sobre Ar sustituido entre un radical hidrocarburo alifático, hidrocarburo arílico, hidrocarburo endoalifático y halógeno; con la condición de que por lo menos uno de los restos  $R_1$  sea halógeno. Con preferencia, el sustituyente halógeno es cloro y preferiblemente  $R_2$  es un radical hidrocarburo.

Otro grupo preferido de compuestos obtenidos por la invención, consiste en las N-clorotriazinas de fórmula (II):



en la que  $R_3$  y  $R_4$ , individualmente, son grupos alquilo, prefe-



5 riblemente alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono;  $Y_1$  es cloro;  $Y_2$  es hidrógeno, alquilo, preferiblemente alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono, o cloro y más preferiblemente todavía  $Y_2$  es alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono o cloro.

10 El procedimiento de la invención para preparar las N-halotriazinas, comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula I, en la que por lo menos uno de los radicales  $R_1$  es hidrógeno y en cuya fórmula ni  $R_1$  ni  $R_2$  representan halógeno, con un compuesto de fórmula ORX, en donde R es un grupo alquilo o cicloalquilo, reemplazando con ello uno o más de los átomos de hidrógeno amínicos de fórmula I con X (halógeno), siendo el subproducto ROH. Compuestos ROX ilustrativos incluyen:

15 hipoclorito de t-butilo, hipobromito de t-butilo, hipoyodito de t-butilo, hipoclorito de t-amilo, hipoclorito de 1-metilciclopentilo, hipobromito de 1-metilciclopentilo, hipoclorito de 1-metilciclohexilo, hipoclorito de n-propilo, hipoclorito de isopropilo, hipoclorito de etilo, hipoclorito de n-butilo, hipoclorito de n-amilo, hipobromito de n-propilo, hipoclorito

20 de n-hexilo, hipoclorito de sec-butilo e hipoclorito de n-octilo. Se pueden emplear también hipohalitos inorgánicos tales como hipoclorito sódico, hipoclorito potásico, hipoclorito de litio, hipobromito sódico, hipoyodito sódico e hipoclorito cálcico.

25 El procedimiento de reacción preferido utiliza

426352



5 hipohalitos de fórmula ROX, con preferencia hipocloritos de t-alquilo. La reacción se efectúa convenientemente a una temperatura comprendida entre  $-30^{\circ}\text{C}$  y  $+30^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, a presión atmosférica, en un medio orgánico inerte, es decir, inerte bajo las condiciones de reacción en relación con los reactantes y el producto. Medios orgánicos inertes ilustrati-  
10 vos son los ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de metilo, pivalato de metilo y pivalato de butilo; halohidrocarburos, por ejemplo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, cloroformo, dicloruro de etileno, cloruro de trimetileno, cloruro de etilo, cloruro de butilo, cloruro de isopropilo y cloruro de amilo; alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol, alcohol isooctílico, etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, glicerina, dietilenglicol y dipropilenglicol. A pesar de que pueden emplearse  
15 temperaturas de operación superiores a  $30^{\circ}\text{C}$ , las mismas no son preferibles debido a la tendencia que tienen los hipohalitos a inestabilizarse a temperaturas elevadas.

20 Para finalidades agrícolas, por ejemplo, las nuevas triazinas N-halogenadas pueden emplearse como una solución en el medio orgánico inerte empleado en el proceso para su producción. De hecho, ésto constituye una ventaja evidente tanto económica como de aplicación, puesto que los correspondientes compuestos libres de N-halogenación, por ejemplo, 2-cloro-4,6-  
25



di(etilamino)triazina (Simazine) y 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilaminotriazina (Atrazine) son muy insolubles en diluyentes o disolventes orgánicos comunes.

5 En la preparación de las nuevas triazinas halogenadas se requiere teóricamente un equivalente de hipohalito por cada hidrógeno amínico que ha de ser reemplazado por halógeno. Por ejemplo, para preparar compuestos de fórmula II a partir de com-  
puestos iniciales en donde  $Y_1$  es hidrógeno e  $Y_2$  es alquilo, es necesario por lo menos 1 mol de hipoclorito de t-butilo para  
10 preparar el producto triazina N-monoclorado. El empleo de menos de 1 mol de hipoclorito de t-butilo, por ejemplo 0,5 moles, se traduce en la formación de un producto N-monoclorado en mezcla con el compuesto de partida sin reaccionar, por ejemplo, 2-clo-  
ro-4,6-di(etilamino)triazina. Convenientemente, se emplea un  
15 exceso moderado de hipoclorito de t-butilo, por ejemplo, de 1,5 a 4 equivalentes y aún más, de hipoclorito por hidrógeno amínico contenido en el reactante.

Los compuestos obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención son útiles como herbicidas, por ejem-  
20 plo, como herbicidas de pre-brotadura y post-brotadura, como fungicidas, por ejemplo, contra Alternaria oleraces, Fusarium, Pythium spp., Helminthosporium salivum, lycopersici, Sclerotinia fructicola, Alternaria solani, como insecticidas, por ejemplo, contra la mosca común y contra los escarabajos de harina.

25 Debe entenderse que las nuevas triazinas halogenadas

426352



- 6 -

son 1,3,5-triazinas halogenadas.

Ejemplos de compuestos que caen dentro de la presente invención son:

- 5 2-cloro-4,6-di/(N-etil, N-cloro)amino/triazina,  
2-cloro-4-(N-etil, N-cloro)amino-6-etilaminotriazina,  
2-cloro-4,6-di/(N-etil, N-bromo)amino/triazina,  
2-cloro-4-(N-etil, N-bromo)amino-6-etilaminotriazina,  
2-cloro-4,6-di/(N-etil, N-yodo)amino/triazina,  
2-cloro-4-(N-etil, N-yodo)amino-6-etilaminotriazina,  
10 2-bromo-4,6-di/(N-etil, N-cloro)amino/triazina,  
2-bromo-4-(N-etil, N-cloro)amino-6-etilaminotriazina,  
2-yodo-4,6-di/(N-etil, N-cloro)amino/triazina,  
2-yodo-4-(N-etil, N-cloroamino-6-etilaminotriazina,  
15 2-cloro-4-(N-etil, N-cloro)amino-6-(N-isopropil, N-cloro)amino-  
triazina,  
2-cloro-4-(N-etil, N-cloro)amino-6-isopropilaminotriazina,  
2-cloro-4-N-etilamino-6-(N-isopropil, N-cloro)triazina,  
2-cloro-4,6[bis-(N-metilbutil, N-cloro)amino/triazina,  
2-cloro-4-(N-metilbutil, N-cloro)amino-6-metilbutilaminotriazina  
20 2-cloro-4,6-bis/(N-metil, N-cloro)amino/triazina,  
2-cloro-4-(N-metil, N-cloro)amino-6-metilaminotriazina,  
2-cloro-4,6-bis/(N-hexil, N-cloro)amino/triazina,  
2-cloro-4-(N-hexil, N-cloro)amino-6-hexilaminotriazina,  
2-cloro-4,6-bis/(N-alil, N-cloro)amino/triazina,  
25 2-cloro-4-(N-alil, N-cloro)amino-6-alilaminotriazina,  
2-cloro-4-(N-metil, N-cloro)amino-6-alilaminotriazina,

426352



- 7 -

- 2-cloro-4,6-bis/(N-bencil, N-cloro)amino/triazina,  
2-cloro-4-(N-bencil, N-cloro)amino-6-bencilaminotriazina,  
2-cloro-4,6-bis/(N-bencil, N-bromo)-amino/triazina,  
2-cloro-4,6-bis/(N-ciclohexil, N-cloro)amino/triazina,  
5 2-cloro-4-(N-ciclohexil, N-cloro)amino-6-ciclohexilaminotriazina,  
2-cloro-4,6-bis/(N-isopropil, N-cloro)amino/-triazina,  
2-cloro-4-(N-isopropil, N-cloro)amino-6-isopropilaminotriazina,  
2-cloro-4,6-bis/(N-n-butil, N-cloro)amino/triazina,  
2-cloro-4-(N-n-butil, N-cloro)amino-n-butilaminotriazina,  
10 2-cloro-4,6-bis/(N-t-butil, N-cloro)amino/triazina,  
2-cloro-4-(N-t-butil, N-cloro)amino-6-t-butilaminotriazina,  
2-cloro-4-(N-metil, N-cloro)amino-6-dietilaminotriazina,  
2-cloro-4-(N-metil, N-cloro)amino-6-etilaminotriazina,  
2-cloro-4-(N-etil, N-cloro)amino-6-(N-n-propil, N-cloro)-  
15 amino triazina,  
2-cloro-4,6-bis-(N-n-octil, N-cloro)aminotriazina,  
2-cloro-4-(N-n-octil, N-cloro)amino-6-(N-isoctil, N-cloro)-  
aminotriazina,  
2-cloro-4-(N-n-octil, N-cloro)amino-n-octilaminotriazina,  
20 2-cloro-4-(N-metil, N-cloro)amino-6-p-clorofenilaminotriazina,  
2-cloro-4-(N-etil, N-cloro)amino-6-(N-p-clorofenil, N-cloro)-  
aminotriazina,  
2-cloro-4,6-bis/(N-fenil, N-cloro)amino/triazina,  
2-cloro-4-(N-fenil, N-cloro)-amino-6-anilino triazina,  
25 2-cloro-4,6-bis/(N-p-clorofenil, N-cloro)amino/triazina,



- 2-cloro-4-(N-p-clorofenil, N-cloro)-amino-6-p-clorofenilamino-triazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-metil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-etil, N-cloro)aminotriazina,
- 5 2,4-dibromo-6-(N-etil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dibromo-6-(N-etil, N-bromo)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-isopropil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-(N-6-n-propil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-n-butil, N-cloro)aminotriazina,
- 10 2,4-dicloro-(N-n-butil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-sec. butil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-hexil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-ciclohexil-N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-n-octil, N-cloro)aminotriazina,
- 15 2,4-dicloro-6-(N-fenil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-p-clorofenil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-o-clorofenil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-p-bromofenil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-clorofenil, N-bromo)aminotriazina,
- 20 2,4-dicloro-6-(N-m-clorofenil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-bencil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-o-iodofenil, N-cloro)amino-2,4-dicloro-6-(N-p-fluorofenil, N-cloro)aminotriazina,
- 2,4-dicloro-6-(N-2',4'-diclorofenil, N-cloro)aminotriazina,
- 25 2-cloro-4-(N-p-fluorofenil, N-cloro)amino-6-p-fluorofenilamino-triazina,



- 2,4-dicloro-6-(N-beta-naftil, N-cloro)amino triazina,  
 2-cloro-4,6-bis[(N-beta-naftil, N-cloro)amino]triazina,  
 2-cloro-4-(N-beta-naftil, N-cloro)amino-6-beta-naftilamino-  
 triazina,
- 5 2,4-dicloro-6-(N-9-fenantril, N-cloro)amino triazina,  
 2,4-dicloro-6-(N-p-metilfenil, N-cloro)amino triazina,  
 2-cloro-4-(N-p-metilfenil, N-cloro)amino-6-p-toluidinotriazina,  
 2,4-dicloro-6-(N-m-dodecilfenil, N-cloro)amino triazina,  
 2,4-dicloro-6-(N-dodecil, N-cloro)amino triazina,
- 10 2-cloro-4-(N-etil-N-cloro-amino-6-dodecilamino triazina,  
 2,4-dicloro-6-(N-o-etilfenil, N-cloro)amino triazina,  
 2,4-dicloro-6-(N-p-fenilfenil, N-cloro)amino triazina,  
 2-cloro-4,6-bis(N-p-fenilfenil, N-cloro)amino triazina,  
 2,4-dicloro-6-N-o-propenilfenil, N-cloro)amino triazina,
- 15 p-cloro-4-(2,4-dimetilanilino)-6-(N-fenil, N-cloro)amino triazina,  
 2-cloro-4-(N-cloro, N-etil)amino-6-[N-cloro, -N-(2-cianoisopro-  
 pil)]-amino triazina,  
 2-cloro, -4-(N-cloro, N-ciclopropil)amino-6-(N-cloro, N-isopro-  
 pil)amino triazina.
- 20 Los reactantes triazínicos empleados en el proceso de  
 la invención para preparar las nuevas triazinas halogenadas,  
 pueden ser los descritos en la Patente de Wolf No. 2.720.480 6  
 en la Patente de Gysin No. 2.891.855, cuyas descripciones se in-  
 corporan aquí con fines de referencia. Ejemplos de triazinas de  
 25 partida adecuadas, incluyen:

426352



- 10 -

- 2-cloro-4,6-di(etilamino) triazina,  
2-bromo-4,6-di(etilamino) triazina,  
2-yodo-4,6-di(etilamino) triazina,  
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino triazina,  
5 2-cloro-4,6-bis(metilbutilamino) triazina,  
2-cloro-4,6-bis(metilamino) triazina,  
2-cloro-4,6-bis(hexilamino) triazina,  
2-cloro-4,6-bis(alilamino) triazina,  
2-cloro-4-metilamino-6-alilamino triazina,  
10 2-cloro-4,6-bis(bencilamino) triazina,  
2-cloro-4,6-bis(ciclohexilamino) triazina,  
2-cloro-4,6-bis(isopropilamino) triazina,  
2-cloro-4,6-bis(n-butilamino) triazina,  
2-cloro-4,6-bis(t-butilamino) triazina,  
15 2-cloro-4-metil-6-dietilamino triazina,  
2-cloro-4-ciclopropil-6-isopropil triazina,  
2-cloro-4,6-bis(hexen-5-il-amino) triazina,  
2-cloro-4-metilamino-6-etilamino triazina,  
2-cloro-4-etilamino-6-n-propilamino triazina,  
20 2-cloro-4-etilamina-6-2'-cianoisopropil triazina,  
2-cloro-bis(n-octilamino) triazina,  
2-cloro-4-metilamino-6-p-cloroanilino triazina,  
2-cloro-4-etil-6-p-cloroanilino triazina,  
2-cloro-4,6-bis(anilino) triazina,  
25 2-cloro-4,6-bis(p-cloroanilino) triazina,  
2,4-dicloro-6-metilamino triazina,



- 2,4-dicloro-6-etilaminotriazina,  
2,4-dibromo-6-etilaminotriazina,  
2,4-dicloro-6-isopropilaminotriazina,  
2,4-dicloro-6-n-propilaminotriazina,  
5 2,4-dicloro-6-n-butilaminotriazina,  
2,4-dicloro-sec.butilaminotriazina,  
2,4-dicloro-6-hexilaminotriazina,  
2,4-dicloro-6-ciclohexilaminotriazina,  
2,4-dicloro-6-n-octilaminotriazina,  
10 2,4-dicloro-6-anilino triazina,  
2,4-dicloro-6-p-cloroanilino triazina,  
2,4-dicloro-6-o-cloroanilino triazina,  
2,4-dicloro-6-p-bromoanilino triazina,  
2,4-dicloro-6-m-cloroanilino triazina,  
15 2,4-dicloro-6-bencilaminotriazina,  
2,4-dicloro-6-o-yodoanilino triazina,  
2,4-dicloro-6-p-fluoroanilino triazina,  
2,4-dicloro-6-o,p-dicloroanilino triazina,  
2-cloro-4,6-bis(p-fluoroanilino) triazina,  
20 2,4-dicloro-6-beta-naftilaminotriazina,  
2-cloro-4,6-bis(beta-naftilamino) triazina,  
2,4-dicloro-6-9-fenantrilaminotriazina,  
2,4-dicloro-6-toluidinotriazina,  
2-cloro-4,6-bis(p-toluidino) triazina,  
25 2,4-dicloro-6-m-dodecilanilino triazina,

426352



- 12 -

2,4-dicloro-6-dodecilamino triazina,  
2-cloro-4-etilamino-6-dodecilamino triazina,  
2,4-dicloro-6-(o-etilanilino) triazina,  
2,4-dicloro-6-p-fenilanilino triazina,  
5 2-cloro-4,6-bis(p-fenilanilino) triazina,  
2,4-dicloro-6-o-propenilanilino triazina, y  
2-cloro-4-o,p-dimetilanilino-6-anilino triazina.

Los nuevos compuestos N-clorados de fórmula I y en  
especial los de fórmula II, tienen la solubilidad deseada, antes  
10 mencionada, en los disolventes orgánicos.

Los compuestos halogenados de la invención pueden  
emplearse como herbicidas, fungicidas, bactericidas e insecti-  
cidad en proporciones que varían ampliamente, por ejemplo, de  
0,11 a 110 kg/Ha, normalmente de 1,1 a 33 kg/Ha. Como fungici-  
15 das foliares se utilizan normalmente en una proporción de 0,11  
a 22 kg/Ha. Como insecticidas se utilizan generalmente en la  
proporción de 0,22 a 11 kg/Ha. Naturalmente, cuando los compues-  
tos se utilizan como fungicidas o insecticidas en cosechas en  
crecimiento, por ejemplo, trigo, algodón, cebada, soja, maíz,  
20 avena, nabos, tomates, judías, guisantes, zanahorias, brocoli,  
remolacha, árboles, etc., no deberán ser utilizados en una can-  
tidad que destruya las plantas. Los compuestos pueden aplicarse  
también a semillas o géneros, etc., como fungicidas, bacterici-  
das o insecticidas. Los compuestos se pueden emplear también  
25 como desfoliantes y desecantes, por ejemplo, para algodón, em-  
pleándolos en cantidades inferiores a las letales.



5 Las nuevas triazinas halogenadas, para las diversas aplicaciones agrícolas antes indicadas, se emplean convenientemente en mezcla con sólidos inertes para formar polvos y similares, o dichas triazinas con o sin dichos sólidos pueden suspenderse en un diluyente líquido inerte adecuado, por ejemplo, comprendiendo agua, vehículos orgánicos, etc. A dichas mezclas se pueden añadir también agentes de superficie activa o agentes humectantes. El ingrediente activo puede constituir del 0,01 hasta más del 50 % en peso e incluso hasta más del 10 95 % en peso de la composición total.

15 Como ejemplos de diluyentes líquidos inertes, se pueden mencionar agua y vehículos orgánicos inertes, por ejemplo, hidrocarburos tales como benceno, tolueno, xileno, queroseno, aceite diesel, fuel-oil y nafta de petróleo; cetonas tales como acetona, metiletiletona y ciclohexanona; hidrocarburos clorados tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetileno y percloroetileno; ésteres tales como acetato de etilo, acetato de amilo y acetato de butilo; alcoholes, por ejemplo, etanol, metanol, isopropanol, alcohol amílico, etilenglicol, 20 propilenglicol y glicerina. Pueden emplearse mezclas de agua y vehículos orgánicos, bien como soluciones o bien como emulsiones.

25 Los nuevos compuestos pueden aplicarse también como aerosoles, por ejemplo dispersándolos en aire por medio de un gas comprimido, tal como diclorodifluormetano o triclorofluor-

426352



- 14 -

metano y alcanos halogenados similares.

5  
10  
15  
20  
25

En una versión particularmente deseable, las nuevas triazinas halogenadas se mezclan, o se impregnan, con varios vehículos sólidos inertes que pueden ser aplicados directamente en el uso agrícola contemplado, o que pueden mezclarse adicionalmente con un diluyente líquido inerte con o sin ingredientes adicionales, por ejemplo, agentes de superficie activa, etc., y utilizados a continuación en la aplicación agrícola proyectada. Por el término "inerte" se quiere dar a entender que la triazina halogenada y vehículo y/o diluyente líquido, son practicamente no reactivos entre sí. Por otra parte, se ha observado que varios vehículos inertes son capaces de realzar la estabilidad de las triazinas halogenadas durante largos periodos de tiempo. Por ejemplo, los boratos de metales alcalinos y alcalinotérreos, los dióxidos de silicio hidratados, precipitados (HiSil 404), silicatos de calcio hidratados tales como los preparados por reacción hidrotérmica de tierra de diatomeas, cal hidratada y agua (Microcel C y Microcel E) y similares.

Los compuestos de la presente invención pueden aplicarse también con adyuvantes o vehículos tales como talco, pirofilita, sílice fina sintética, arcilla de atapulgita, kieselguhr, creta, tierra de diatomeas, cal, carbonato de calcio, bentonita, tierra de batán, bairas de semilla de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, trípoli, harina de



madera, harina de cáscara de nuez, harina de pino y lignina.

Pueden prepararse formulaciones sólidas que comprenden la nueva triazina halogenada y un vehículo inerte, en los cuales la concentración de los ingredientes puede oscilar en una gama considerablemente amplia, por ejemplo, de 5 a 80 % en peso aproximadamente de dicha triazina, basado en el peso total de la triazina y vehículo citado. Los resultados óptimos así como una estabilidad realzada de la triazina halogenada, han sido observados al emplear aproximadamente 20 a 40 % en peso de dicha triazina, basado en el peso total de triazina y vehículo.

Como se ha establecido anteriormente, con frecuencia es deseable incorporar un agente de superficie activa en las nuevas formulaciones a base de dichas triazinas halogenadas. Tales agentes de superficie activa o humectantes se emplean convenientemente tanto en composiciones sólidas como líquidas. El agente de superficie activa puede ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico.

Clases típicas de agentes de superficie activa, incluyen las sales de alquilsulfonatos, de alquilarilsulfonatos, de alquilsulfatos, de alquilaminasulfonatos, los alcoholes de alquilarilpoliéster, los ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihídricos y los productos de adición de óxidos de alquilenos de tales ésteres y los productos de adición de mercaptanes de cadena larga y óxidos de alquileno. Ejemplos típicos de dichos

426352



- 16 -

agentes de superficie activa incluyen los alquilbencenosulfonatos de sodio con 10 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo, productos de condensación de alquilfenol-óxido de etileno, por ejemplo, p-isooctilfenol condensado con 10 unidades óxido de etileno, jabones, por ejemplo estearato de sodio y oleato de potasio, sal sódica de ácido propilnaftalenosulfónico (di-2-etilhexilo), éster de ácido sodio-sulfosuccínico, laurilsulfato de sodio, sal sódica de monoglicérido sulfonado de ácidos grasos de coco, sesquioleato de sorbitán, cloruro de lauriltrisetilamonio, cloruro de octadeciltrimetilamonio, polietilenglicol-lauriléter, ésteres de polietileno de ácidos grasos y ácidos de colofonia, por ejemplo, Ethofat 7 y 13, N-metil-N-oleil-taurato de sodio, aceite Turkey Red, dibutilnaftalenosulfonato de sodio, ligninsulfonato de sodio (Marasperse N), estearato de polietilenglicol, dodecilbencenosulfonato de sodio, terc-dodecil-polietilenglicol-tioéter (Nonionic 218), productos de condensación de óxido de etileno-óxido de propileno de cadena larga, por ejemplo, Pluronic 61 (peso molecular 1000), sesquioleato de sorbitán, éster de polietilenglicol de ácidos de tall-oil, octilfenoxietilsulfato de sodio, monoestearato de tris(polioxi-etilen)sorbitanes (Tween 60) y dihexilsulfosuccinato de sodio.

El ingrediente activo per se o el ingrediente activo contenido en una solución, dispersión, emulsión, suspensión, puede prepararse por vía de técnicas convencionales bien conc-



cidas en el arte.

Las nuevas triazinas halogenadas, o las formulaciones que contienen a las mismas, pueden mezclarse también con polímeros hidrofílicos, bien del tipo soluble en agua o bien del tipo insoluble en agua. Así, para una liberación controlada del herbicida, fungicida e insecticida de la presente invención, éste puede ser atrapado en un polímero hidrofílico, por ejemplo, en forma de un polvo, del mismo modo que el empleado para medicinas, sabores, fragancias, etc., en la Patente USA de Shepherd No. 3.618.213. Como polímeros hidrofílicos que pueden ser empleados, se mencionan los polímeros insolubles en agua de acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos de hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, monoacrilato de dietilenglicol, monometacrilato de dietilenglicol, monoacrilato de dipropilenglicol, monometacrilato de dipropilenglicol o polímeros de acrilamida, metacrilamida, vinilpirrolidona y copolímeros con agentes reticulantes polietilénicamente insaturados, tales como dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de butileno, divinilbenceno, trietilmelamina, N,N'-metilénbissacrilamida, pentaalilsucrosa, itaconato de dialilo, maleato de alilo, diviniléter y otros tales como los mencionados en la Patente de Shepherd No. 3.575.123, columna 3, líneas 15-35, por ejemplo. El agente

426352

- 18 -



reticulante puede estar presente en una cantidad de 0,05 a 15% y hasta alrededor de un 20 %, normalmente de 0,1 a 2,5 % del monómero hidrofílico.

5  
Igualmente, se pueden incluir ácidos etilénicamente insaturados, o sales de los mismos, tales como ácido acrílico, ácido cinámico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléico o ésteres parciales tales como itaconato de 2-hidroxi-propilo, itaconato de 2-hidroxi-propilo, maleato de 2-hidroxi-etilo, etc. Asimismo, se pueden emplear cualquiera de los otros monómeros copolimerizables mostrados en la Patente de Shepherd, cuya descripción se incorpora en la presente con fines de referencia.

10  
Los nuevos compuestos de la presente invención pueden ser también atrapados en homopolímeros hidrofílicos solubles en agua, por ejemplo, polivinilpirrolidona, poliacrilamida o polimetacrilamida, o copolímeros solubles en agua de estos materiales con acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo así como cualquiera de los copolímeros hidrofílicos solubles en agua mostrados en la Patente de Gould No. 3.576.760, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia. De este modo, se puede utilizar el procedimiento del ejemplo 22 de Gould reemplazando el ácido 2,4-diclorofenoxiacético por 1 g de 2-cloro-4-etil-N-cloroamina-6-isopropil-N-cloroaminotriazina.

20  
25  
Las nuevas triazinas halogenadas se pueden incorporar también en polímeros fotodegradables, tales como polietileno,



Se añaden 200 g (1 mol) de 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triazina (Simazine) a 1,5 litros de metanol. La suspensión blanca resultante se enfría a 15°C y se añaden, en un periodo de 15 minutos, 215 ml (unos 2 moles) de hipoclorito de terc-butilo. Se observa una ligera exotermia. La mezcla de reacción se agita durante media hora a temperatura ambiente (unos 22°C). A continuación, la solución homogénea resultante se separa del metanol, terc-butanol e hipoclorito de terc-butilo en exceso mediante destilación en vacío a temperatura ambiente. Se obtienen 268 g de un sólido blanco identificado como 2-cloro-4,6-bis(N-cloro, N-etilamino)triazina.

La valoración del cloro activo mediante  $KI/Na_2 S_2O_3$  reveló una pureza del 100 %. El rendimiento fue del 100 %.

Análisis elemental:

<u>Encontrado</u>	<u>Teórico</u>
C: 31,54	C: 31,54
H: 3,80	H: 3,73
N: 25,85	N: 25,92
Cl: 39,00	Cl: 39,38

El espectro infrarrojo estaba de acuerdo con la estructura (II) 2-cloro-4,6-bis(N-etil-N-cloroamino)-s-triazina.

De forma análoga, puede prepararse cualquiera de los compuestos dentro del alcance de la fórmula I, con preferencia dentro de la fórmula II, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 anterior, reemplazando la 2-cloro-4,6-bis(etilami-

426352



- 21 -

no) triazina de partida por la triazina N-sustituída adecuada y/o cambiando las proporciones de hipoclorito de t-butilo a triazina N-sustituída y/o reemplazando el hipoclorito de t-butilo por otro hipohalito de fórmula ROX anteriormente descrito.

5

EJEMPLO 2

Se emplean el procedimiento y proporciones del ejemplo 1, excepto que se utilizan 230 g (1 mol) de [2-cloro-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina], es decir, Propazine. Se obtienen 280 g de un material tipo aceite que se purifica adicionalmente, y se identifica, como antes se ha descrito, como la 2-cloro-4,6-bis(N-isopropil,N-cloroamino)-s-triazina.

10

EJEMPLO 3

Se emplean el procedimiento y proporciones del ejemplo 1, a excepción de que se usan 216 g de [2-cloro,4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina], es decir, Atrazine. Se obtienen 260 g de un aceite con una pureza del 100 %, el cual es purificado adicionalmente e identificado como antes como la 2-cloro-4-N-cloroetil-6-N-cloroisopropilamino-s-triazina.

15

EJEMPLO 4

Se añaden 10 g (0,05 moles) de Simazine a una mezcla de 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 100 ml de una solución acuosa al 5 % en peso de  $\text{Na}_2\text{Cl}_3$ . La suspensión resultante se agita vigorosamente a la vez que se burbujea en la misma cloro gaseoso. Después de aproximadamente 15 minutos, se forma un sistema bifásico claro. La fase orgánica ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) se separa, se seca con sulfato

20

25



to sódico y se separa del disolvente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in vacuo. Se contiene un aceite que por valoración da N,N'-dicloro-simazina al 100 %, el cual es identificado adicionalmente mediante análisis elemental y análisis infrarrojo.

5

EJEMPLOS 5-9

Se ensayaron cinco compuestos con respecto a la actividad herbicida. Estos compuestos son los mostrados en la siguiente Tabla I.

TABLA I

10	Compuesto 1	2-cloro-4,6-bis(N-cloro,N-etil) triazina
	Compuesto 2	Simazine
	Compuesto 3	Hexacloromelamina
	Compuesto 4	Acido tricloroisocianúrico
	Compuesto 5	Hipoclorito de t-butilo

15

El compuesto No. 1, es decir, 2-cloro-4,6-bis(N-etil, N-cloroamino) triazina fue formulado como una solución en metanol conteniendo 1 % v/v de dimetilformamida, El producto Simazine, es decir, 2-cloro-4,6-bis(etilamino) triazina, no era suficientemente soluble en metanol y por consiguiente hubo de ser formulado en metanol conteniendo 125 mg de Igepon AP 78 (éster de aceite de coco de isetonato de sodio) como agente humectante y 175 mg de Marasperse N-22 (ligninsulfonato de sodio) como agente dispersante, por 15 ml de metanol. Con el compuesto 1 se utilizó un volumen de pulverización de 15 ml y con el producto Simazine se empleó un volumen de 30 ml, puesto que este último

20

25

426352



- 23 -

no era suficientemente soluble para ser preparado como una solución en 15 ml de metanol. En consecuencia, cuando se empleó la formulación de Simazine, las plantas fueron pulverizadas dos veces para proporcionar las mismas cantidades de ingrediente activo.

5

Los compuestos 3, 4 y 5 fueron también ensayados empleando idéntica formulación que para el compuesto 1. En los ensayos herbicidas se aplicaron también formulaciones testigos. Estos testigos no mostraron fitotoxicidad alguna en ninguno de los ensayos.

10

Se tomaron precauciones especiales para asegurar que el intervalo de tiempo entre la formulación y la pulverización se mantuviera en un mínimo. Este intervalo de tiempo no excedió de 2 minutos. Todos los compuestos (1-5) fueron extraídos del refrigerador, uno a uno, pesados y formulados sin retraso.

15

De los compuestos 1-5 empleados en los siguientes ensayos herbicidas, solamente el compuesto 1, es decir, 2-cloro-4,6-bis(N-etil, N-cloroamino)triazina y el compuesto 2, es decir, Simazine, fueron suficientemente activos en una proporción de 17,6 kg/Ha y fueron ensayados adicionalmente en una proporción inferior de 4,4 kg/Ha.

20

Aunque los valores de evaluación para el Compuesto 1 y para el producto Simazine son comparables en 17,6 kg/Ha., se observó una gran diferencia en la velocidad de desarrollo de toxicidad. La fitotoxicidad se desarrolló muy lentamente con

25



5 el producto, necesitando un periodo de varios días antes de observarse un daño apreciable. Sin embargo, como compuesto 1 se desarrolló una severa fitotoxicidad (necrosis y aplastamiento de tejidos) en el espacio de varias horas después del tratamiento. La lenta actividad del producto Simazine puede ser debida a una pobre adsorción foliar en contraste a una superior adsorción foliar del compuesto 1. Gran parte de la actividad observada puede atribuirse probablemente a una absorción por las raíces en lugar de foliar del producto Simazine.

10 En la aplicación de post-brotadura, los compuestos 3 a 5 anteriores, además del compuesto 1, indujeron un alto grado de daño por contacto, en forma de necrosis y aplastamiento de tejidos. Este grado de daños por contacto se desarrolló con una gran rapidez después de la aplicación a las plantas, es decir, en el espacio de varias horas. Sin embargo, por los compuestos 3 - 5 el efecto no fue tan persistente y gran parte de las plantas sometidas al ensayo comenzaron a recuperarse en el espacio de algunos días. Las hierbas, en particular, debido a sus puntos de crecimiento protegidos, se recuperaron rápidamente. Por otro lado, el grado de daños por contacto, efectuado en las plantas tratadas con el compuesto 1, fue muy severo y dichas plantas no pudieron ya recuperarse de su estado deteriorado. Los herbicidas comerciales, en general, no poseen esta característica.

25 En la aplicación de pre-brotadura en una proporción de 17,6'kg/Ha, empleando los compuestos 1-5, solamente el com-

426352



- 25 -

puesto 1 y el producto Simazine fueron suficientemente activos como para ser vueltos a ensayar en una proporción de 4,4 kg/Ha. Los compuestos 3-5 fueron inactivos o prácticamente inactivos como herbicidas de pre-brotadura.

5 En este punto, merece cierta explicación un aspecto de los herbicidas triazínicos. Las triazinas, en general, son relativamente insolubles en los disolventes empleados normalmente para la formulación y aplicación de productos químicos agrícolas. En consecuencia, estos compuestos han sido formula-  
10 dos en el pasado como polvos humectables. Inesperadamente y de forma muy sorprendente, sin embargo, se ha observado que la mayoría, por no decir todos, de los nuevos productos triazínicos halogenados pueden ser formulados como concentrados solu-  
15 bles en agua o emulsionables. Esta característica imparte a las nuevas triazinas evidentes ventajas económicas y de aplicación.

Las evaluaciones herbicidas fueron realizadas del siguiente modo. Especies adecuadas de cosechas y malas hierbas fueron sembradas en tiestos individuales de plástico de 76,2 mm (una unidad). Las semillas fueron cubiertas con arena en lugar de tierra para incrementar la sensibilidad del ensayo de pre-  
20 brotadura (por adsorción reducida de productos químicos sobre la tierra). La profundidad de tierra era de aproximadamente 44,45 mm y la de arena de aproximadamente 5,08-6,35 mm. Para el  
25 tratamiento de post-brotadura las especies de cosechas y malas



hierbas fueron sembradas mediante planes de requerimiento del tiempo de crecimiento y una vez que las plantas resultantes habían alcanzado un desarrollo de crecimiento adecuado, generalmente la primera etapa foliar, se seleccionaron tiestos individuales con respecto a la uniformidad. Normalmente, en la primera evaluación se empleó un total de 12 cosechas y malas hierbas. Se utilizó un tipo de tierra arenosa y arcillosa.

A menos que se indique lo contrario, los compuestos 1-5 fueron aplicados como pulverizaciones en un volumen de diluyente de 467,5 litros/Ha. En la realización del ensayo, cada una de las unidades de pre-brotadura y post-brotadura fue pasada a través del pulverizador sobre una cinta transportadora, a una velocidad de 2,4 km/hora. A medida que la bandeja pasaba a través del pulverizador, ponía en acción un micro-interruptor el cual a su vez activaba a una válvula solenoide y disparaba el tratamiento por pulverización. El pulverizador estaba normalmente equipado con una tobera Teejet 8003E y funcionaba a una gama de presión de 3,15 a 3,5 kg/cm<sup>2</sup>. Como fuerza accionadora se utilizó aire comprimido para aplicar presión a la cámara de pulverización.

Inmediatamente después de este tratamiento, las unidades de pre-brotadura y post-brotadura fueron trasladadas al invernadero y mantenidas allí para efectuar la observación y evaluación. Las unidades de pre-brotadura fueron regadas con una suave pulverización superficial durante varios minutos después del tratamiento por pulverización, empleando los compuestos 1-5.

426352

- 27 -



cuyo procedimiento demostró ser eficaz para reducir la pérdida de actividad de los compuestos volátiles.

Las unidades tratadas fueron observadas diariamente con respecto a la respuesta intermedia. Las observaciones finales fueron realizadas aproximadamente 14 días después del tratamiento de post-brotadura y 21 días después del tratamiento de pre-brotadura. Cualquier tratamiento que indujo a una respuesta cuestionable fue mantenido más tiempo del periodo de observación de 14 ó 21 días, hasta que pudiera confirmarse tales respuestas.

Las observaciones incluían todas las respuestas fisiológicas anormales de doblado o flexión de los tallos, curvatura de los peciolos, epinastia, hiponastia, retardación, estimulación, desarrollo de raíces, necrosis y características reguladoras del crecimiento relacionadas.

Las observaciones fueron registradas como evaluaciones de daños, en base a una escala de 0 a 10, indicando 0 la ausencia de daños y 10 un control completo.

La siguiente Tabla II contiene las abreviaturas empleadas de aquí en adelante (Tablas IV-VI).

TABLA II

<u>Nombre común</u>	<u>Nombre botánico</u>	<u>Abreviaturas</u>
Correhuela menor	<u>Convolvulus arvensis</u>	BDWD
Cadillo	<u>Xanthium pensylvanicum</u>	CKBR
Hierba silvestre	<u>Digitaria sanguinalis</u>	CBGS
Estremonio	<u>Datura stramonium</u>	JMWD



TABLA II (Continuación)

<u>Especies de plantas</u>		
<u>Nombre común</u>	<u>Nombre botánico</u>	<u>Abreviaturas</u>
Hierba Johnson (semilla)	<u>Sorghum halepense</u>	JNGS(S)
5 Ipomea, Silvestre, Mezcla de:	<u>Ipomoea purpurea</u> y <u>I. hederacea</u>	MNGY
Mostaza	<u>Brassica kaber</u>	MSFD
Hoja de terciopelo	<u>Abutilon Theophrasti</u>	VTLE
10 Hierba de agua	<u>Echinochloa crusgalli</u>	WRGS
Avena silvestre	<u>Avena fatua</u>	WOAT
Alopecuro amari- llo	<u>Setaria glauca</u>	YLPX
Castañuela amari- lla (tuberculos)	<u>Cyperus esculentus</u>	YNSG(T)

15 En la siguiente Tabla III, se muestra el código sobre  
daños y respuestas de las plantas:

TABLA III

- 20
1. B REPRESENTA QUEMADURA
  2. CL REPRESENTA CLOROSIS
  3. Ne REPRESENTA NECROSIS
  4. R REPRESENTA RETARDADO O REDUCIDO
  5. P REPRESENTA FITOTOXICO

En la siguiente Tabla IV, se muestran los resultados herbicidas de pre-brotadura y post-brotadura en una proporción de aplicación de 17,6 kg/Ha empleando los compuestos 1-5.

420552

426352

- 29 -

- 29 - 12

TABLA IV

HERBICIDA, PRE-BROTADURA (EVALUACION DE DAÑOS: RESPUESTA FISIOLÓGICA)

Com- pues- to	Lb/A	YNSG(T)	WOAT	JMWD	VLEF	JNGS(S)	BDWD	MSTD	YLFX	WRGS	CBGS	CKBR	MNGY	Días
1	16	8:RNeCl	10:Ne	8:RNeCl	10:N	8:RNeCl	7:RNeCl	10:Ne	9:Ne	9:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	19
2	16	8:RNeCl	10:Ne	8:RNeCl	9:Ne	7:RCl	2:Cl	10:Ne	9:Ne	8:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	19
3	16	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	2:R	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	19
4	16	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	19
5	16	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	19

HERBICIDA, POST-BROTADURA (EVALUACION DE DAÑOS: RESPUESTA FISIOLÓGICA)

Com- pues- to	Lb/A	YNSG(T)	WOAT	JMWD	VLEF	JNGS(S)	BDWD	MSTD	YLFX	WRGS	CBGS	CKBR	MNGY	Días
1	16	9:Ne	10:Ne	10:Ne	10:NeCl	10:Ne	7:NeR	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	12
2	16	9:NeCl	10:Ne	10:Ne	9:Ne	4:NeR	9:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	12
3	16	0:0	2:Ne	2:NeR	1:Ne	0:0	0:0	7:Ne	2:Ne	0:0	2:Ne	0:0	1:Ne	12
4	16	0:0	1:Ne	3:Ne	1:Ne	0:0	0:0	0:Ne	0:0	1:Ne	1:Ne	0:0	1:Ne	12
5	16	0:0	2:Ne	2:Ne	1:Ne	1:Ne	0:0	8:Ne	0:0	1:Ne	4:Ne	0:0	1:Ne	12

# 426352

TABLA IV

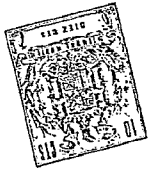
HERBICIDA, PRE-BROTADURA (EVALUACION DE DAÑOS: RESPUESTA FISIOLÓGICA)

Com- pues- to	Lb/A	YNSG(T)	WOAT	JMWD	VTLF	JNGS(S)	BDWD	MSTD	YLFX
1	16	8:RNeCl	10:Ne	8:RNeCl	10:N	8:RNeCl	7:RNeCl	10:Ne	9:Ne
2	16	8:RNeCl	10:Ne	8:RNeCl	9:Ne	7:RCl	2:Cl	10:Ne	9:Ne
3	16	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	2:R	0:0
4	16	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0
5	16	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0

HERBICIDA, POST-BROTADURA (EVALUACION DE DAÑOS: RESPUESTA FISIOLÓGICA)

Com- pues- to	Lb/A	YNSG(T)	WOAT	JMWD	VTLF	JNGS(S)	BDWD	MSTD	Y
1	16	9:Ne	10:Ne	10:Ne	10:NeCl	10:Ne	7:NeR	10:Ne	10
2	16	9:NeCl	10:Ne	10:Ne	9:Ne	4:NeR	9:Ne	10:Ne	10
3	16	0:0	2:Ne	2:NeR	1:Ne	0:0	0:0	7:Ne	2
4	16	0:0	1:Ne	3:Ne	1:Ne	0:0	0:0	0:Ne	0
5	16	0:0	2:Ne	2:Ne	1:Ne	1:Ne	0:0	8:Ne	0

426352



-29- Bi

MSTD	YLFX	WRGS	CBGS	CKBR	MNGY	Días
10:Ne	9:Ne	9:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	19
10:Ne	9:Ne	8:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	19
2:R	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	19
0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	19
0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	0:0	19

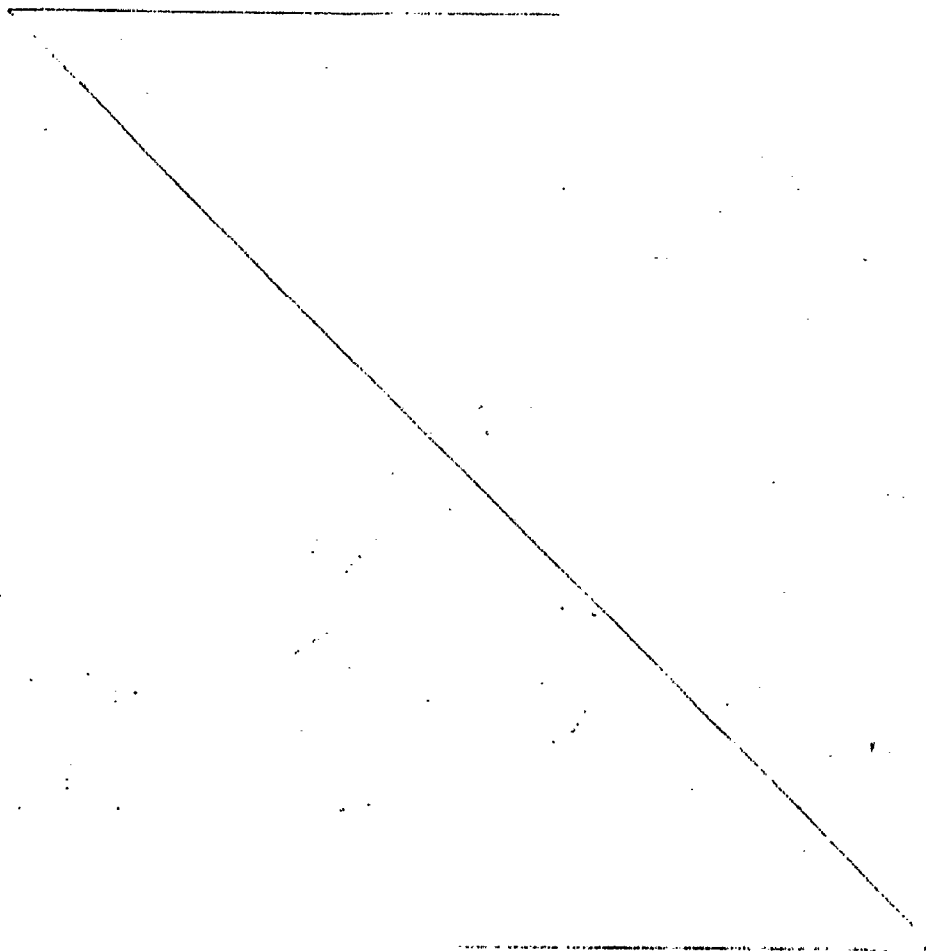
CA)

MSTD	YLFX	WRGS	CBGS	CKBR	MNGY	Días	
R	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	12	
	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	12	
	7:Ne	2:Ne	0:0	2:Ne	0:0	1:Ne	12
	0:Ne	0:0	1:Ne	1:Ne	0:0	1:Ne	12
	8:Ne	0:0	1:Ne	4:Ne	0:0	1:Ne	12



EJEMPLOS 10-12

De forma análoga a la descrita en los ejemplos 5-9 anteriores, se ensayaron el Compuesto No. 1, Simazine y Atrazine, es decir, 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, con respecto a su actividad herbicida de pre-brotadura y post-brotadura, empleando una proporción de aplicación de 4,4 kg/Ha. Los resultados se muestran en las siguientes Tablas V y VI.



426352

- 31 -

TABLA V

HERBICIDA (4,4 kg/Ha), PRE-BROTADURA (EVALUACION DE DAÑOS: RESPUESTA FISIOLÓGICA)

Compuesto	Maíz	Algodón	Soja	YNSG(T)	WOAT	JMWd	VALF	JNGS(S)	BDWD	MSPD	YLFX	BNGS	CBGS	GKBR	MNGY	Días
Compuesto 1	0:0	5:CL	4:RCL	7:NeCLR	8:NeCL	5:CLR	10:Ne	7:NeCL	3:CL	10:Ne	9:CL	9:RNeCL	9:Ne	8:NeCL	10:Ne	14
Atrazine	0:0	4:CL	8:CL	7:RCL	9:Ne	5:RCL	10:Ne	3:CL	4:CL	9:Ne	7:NeCL	9:NeCLR	9:Ne	5:RCL	10:Ne	14
Simazine	0:0	3:CL	4:CL	6:RCL	9:NeCL	5:RCL	10:Ne	3:CL	3:CL	9:Ne	5:NeCL	8:NeCLR	10:Ne	3:CL	9:Ne	14
Compuesto 1	0:0	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	8:NeCLR	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	21
Atrazine	0:0	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	4:RCL	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	21
Simazine	0:0	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	9:NeCL	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	21



426352

-B1-A





TABLA VI

HERBICIDA (4,4 kg/ha), POST-BROTADURA (EVALUACION DE DAÑOS:  
RESPUESTA FISIOLOGICA)

-32-204

426352

Compuesto	Maíz	Algodón	Soja	YNSG(T)	WOAT	JMWD	VTLF	JNGS(S)	BDWD	MSTED	YLPX	BNGS	CBGS	CKBR	MNGY	L <sup>2</sup> S <sup>2</sup> E
Compuesto 1	1:Ne	7:NeCl	9:NeCl	7:NeClR	7:NeCl	8:NeClR	9:Ne	7:NeClR	7:NeClR	10:Ne	9:Ne	9:Ne	9:Ne	9:Ne	8:NeCl	5
Atrazine	0:0	2:NeCl	9:Ne	5:R	7:NeCl	7:NeCl	5:NeCl	0:0	4:ClR	9:Ne	8:NeCl	9:Ne	2:RCl	5:NeCl	9:Ne	5
Simazine	0:0	1:Cl	1:NeCl	5:R	6:NeCl	6:NeCl	7:NeCl	0:0	6:NeClR	9:NeCl	9:Ne	6:ClRNe	0:0	7:NeCl	7:NeCl	5
Compuesto 1	0:0	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	0:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	14
Atrazine	0:0	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	0:0	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	0:0	10:Ne	10:Ne	14
Simazine	0:0	10:Ne	10:Ne	9:NeCl	10:Ne	10:Ne	10:Ne	0:RCl	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	7:RNe	10:Ne	10:Ne	14

426352

- 32 -

TABLA VI

HERBICIDA (4,4 kg/Ha), POST-BROTADURA (EVALUACION DE DAÑOS:  
RESPUESTA FISIOLOGICA)

Compuesto	Maiz	Algodón	Soja	YNSG(T)	WOAT	JMWD	VTLF	JNGS(S)
Compuesto 1	1:Ne	7:NeCl	9:NeCl	7:NeClR	7:NeCl	8:NeClR	9:Ne	7:NeClR
Atrazine	0:0	2:NeCl	9:Ne	5:R	7:NeCl	7:NeCl	5:NeCl	0:0
Simazine	0:0	1:Cl	1:NeCl	5:R	6:NeCl	6:NeCl	7:NeCl	0:0
Compuesto 1	0:0	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	0:Ne
Atrazine	0:0	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	0:0
Simazine	0:0	10:Ne	10:Ne	9:NeCl	10:Ne	10:Ne	10:Ne	0:RCl

-32-124



426352

IP	JNGS(S)	BDWD	MSTD	YLFX	BNGS	CBGS	CKBR	MNGY	Misc
e	7:NeCLR	7:NeCLR	10:Ne	9:Ne	9:Ne	9:Ne	9:Ne	8:NeCL	5
eCL	0:0	4:CLR	9:Ne	8:NeCL	9:Ne	2:RCL	5:NeCL	9:Ne	5
eCL	0:0	6:NeCLR	9:NeCL	9:Ne	6:CLRNe	0:0	7:NeCL	7:NeCL	5
Ne	0:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	14
Ne	0:0	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	0:0	10:Ne	10:Ne	14
Ne	0:RCL	10:Ne	10:Ne	10:Ne	10:Ne	7:RNe	10:Ne	10:Ne	14

EJEMPLOS 13-17

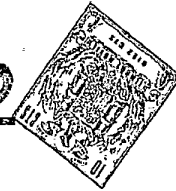
Los compuestos 1-5 fueron ensayados también como insecticidas, reguladores del crecimiento de insectos y fungicidas foliares. El compuesto 1 mostró un control moderado del virus Mosaico del tabaco. Igualmente dicho compuesto produjo una mortalidad del 60 % de ácaros adultos pero no fue residualmente activo contra el brote de larva en la proporción ensayada. En relación con los ensayos nematocidas, el compuesto 1 fue fitotóxico con respecto a la planta anfitriona tomate en una proporción de 110 kg/Ha.

La siguiente Tabla VII contiene las abreviaturas empleadas de aquí en adelante (Tablas VIII-XI).

TABLA VII

1. DW es agua desionizada
2. TB es solución al 3 % de terc-butanol
3. WP es polvo humectable
4. MI es Marasperse AP 78 y Igepon N-22  
en solución en agua desionizada
5. SAW-SP es esciara - veneno del estómago
6. BW-B es gorgojo del algodón - ensayo con cebo
7. HF-B es mosca común - ensayo con cebo
8. TSM-C es ácaro de araña de dos manchas - ensayo de contacto
9. TSM-O es ácaro de araña de dos manchas - ensayo ovicida
10. PS-SSD es áfido del guisante - ensayo de embebido del  
suelo
11. YFM-IV es larva de mosquito de la fiebre amarilla -  
in vitro

426352



- 34 -

- 5
- 10
- 15
12. YMW-MT es gorgojo amarillo de harina - ensayo local modificado
  13. MBB-MT es escarabajo de judía mejicana - ensayo local modificado
  14. BW-MT es gorgojo del algodón - ensayo local modificado
  15. HF-MT es mosca común - ensayo local modificado
  16. MWB-MT es chinche de asclepias - ensayo local modificado
  17. LBT es añublo tardío del tomate (Phytophthora infestans)
  18. RBD es añublo del arroz (Pyricularia oryzae)
  19. PMC es mildew pulverulento del pepino (Erysiphe cichoracearum)
  20. LRW es añublo de hoja del trigo (Puccinia recondita tritici)
  21. BLT es mancha bacteriana de la hoja del tomate (Xanthomonas vesicatoria)
  22. TMV es virus mosaico del tabaco
  23. EBT es añublo temprano del tomate (Alternaria solani)

Las siguientes Tablas VIII, IX, X y XI muestran los resultados obtenidos empleando los compuestos 1-5 como insecticidas, como reguladores del crecimiento de insectos, como fungicidas foliares de protección y como fungicidas sistémicos.



426352



- 36 -

En la respuesta, 0 significa ausencia de daños

10 significa plantas destruidas

TABLA X

Eficacia fungicida foliar protectora

Com- pues- to	Conc. ppm	% de control de enfermedad: Daños en las plantas (escala 0-10)					
		<u>LBT</u>	<u>RBD</u>	<u>PMC</u>	<u>LRW</u>	<u>EBT</u>	<u>TMV</u>
1	2000 1000	P:10B	0:8B	P:10B	100:5B	P:10B	90:0
2	2000 1000	P:10B	P:10B	P:10B	100:6B	P:10B	44:0
3	2000 1000	57:2B	97:5B	P:10B	100:1B	64:6B	79:0
4	2000 100	71:1B	93:4B	0:1B	100:0	P:9B	0:0
5	2000 1000	2:0	0:0	0:0	0:0	29:0	0:0

B significa quemadura

TABLA XI

Eficacia fungicida sistémica

Com- pues- to	kg/Ha.	% de control de enfermedad: Daños en las plantas (escala 0-10)		
		<u>PMC</u>	<u>LRW</u>	<u>EBT</u>
1	4,4	P:10	100:5	0:2
2	4,4	P:10	100:5	0:1
3	4,4	0:4	0:1	0:0
4	4,4	0:3	0:0	57:0
5	4,4	0:0	0:0	0:0

Ninguna referencia standard disponible para el añublo temprano del tomate  
 Controles inoculados (1) 100 269 332



(1): Controles inoculados expresados como:

PMC: % de área de hoja enferma

LRW: Número medio de puntos de infección por planta,  
basado en 3 réplicas

5

EBT: Número medio de puntos de infección por planta,  
basado en 3 réplicas.

10

Un ejemplo de una composición fotodegradable consiste en 100 partes de polibuteno, 0,05 partes de ~~di-*t*-butil-~~ cresol y 10 partes de compuesto 1. Esta composición puede ser conformada en una película que a continuación se aplica a un campo de maíz y que posteriormente se desintegra.

15

En lugar del compuesto 1, se puede emplear otra nueva triazina halogenada que tenga la fórmula I, preferiblemente la fórmula II, en la evaluación agrícola descrita en los ejemplos y tablas anteriores.

N O T A

=====

20

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº 360.740 de 16 de mayo de 1.973; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención

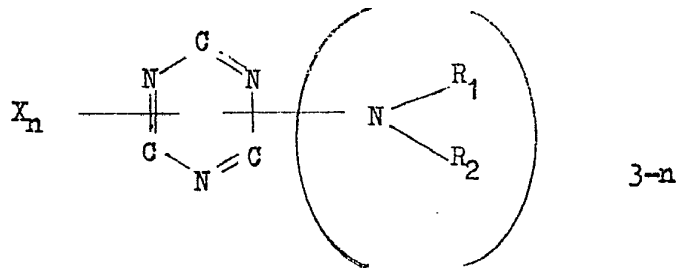
25

*Rey*

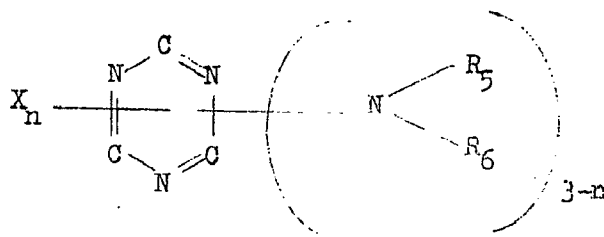


por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE TRIAZINAS TRI-SUSTITUIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de triazinas tri-sustituidas de fórmula general:



10 en la que n se elige entre 1 y 2; X es halógeno;  $R_1$  se elige entre hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, cianoalquilo, aralquilo y cicloalquilo;  $R_2$  se elige entre alquilo, alquenilo, aralquilo, cicloalquilo y Ar, eligiéndose la variable Ar entre fenilo, difenilo, naftilo y fenantrilo, tanto sustituidos como no, siendo elegidos los sustituyentes sobre Ar sustituido entre un radical hidrocarburo alifático, hidrocarburo arílico, hidrocarburo endoalifático y halógeno; con la condición de que por lo menos uno de los restos  $R_1$  sea halógeno; 15 caracterizado porque comprende hacer reaccionar un hipohalito con una triazina de fórmula:





en la que n y X se definen como anteriormente,  $R_5$  se elige entre hidrógeno, alquilo, alquenilo, aralquilo y cicloalquilo y  $R_6$  se elige entre alquilo, alquenilo, aralquilo, cicloalquilo y Ar, definiéndose esta variable Ar como anteriormente

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como hipohalito se hace reaccionar uno que tiene la fórmula  $R_7OX$  en la que X se define como anteriormente y  $R_7$  se elige entre alquilo y cicloalquilo.

10

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque  $R_7$  es alquilo terciario.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque  $R_7OX$  es hipoclorito de t-butilo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la reacción se efectúa en un medio orgánico inerte.

15

6.- Procedimiento para la obtención de triazinas tri-sustituidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 39 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, 16 MAYO 1974

NATIONAL PATENT DEVELOPMENT CORPORATION.

GOMEZ ACEDO Y CASSET  
Firmado: L. García Fernández