

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 436.447	
22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
P 2417 511.9	10 de Abril de 1.974	Alemania

24 FECHA DE PUBLICIDAD	25 CLASIFICACION INTERNACIONAL	26 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D//A01N	

27 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 4-AMINO-6-SEC-BUTIL-3-METILTIO-1,2,4-TRIACIN-5(4H)ONA"

28 SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

29 INVENTOR (ES)

30 TITULAR (ES)

31 REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 538-Sp.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

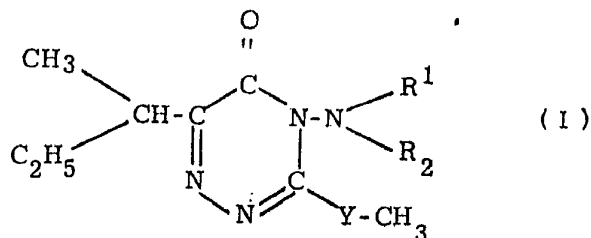
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 4-AMINO-6-SEC-BUTIL-3-METILIO-1,2,4-TRIAcin-5(4 H)ONA".

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

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar nuevas 6-sec-butil-1,2,4-triacin-5(4 H)onas, útiles como herbicidas, en particular como herbicidas selectivas.

1 Ya se dió a conocer que pue-  
den emplearse ciertas 6-butil-1, 2, 4-triacin-5(4H)-onas, a  
saber, la 6-iso-butil- o la 6-ter-butil-3-metiltio-4-amino-  
1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona, como herbicidas selectivos (compá-  
5 rese: Patente norteamericana No. 3. 671.523). Sin embargo,  
la eficacia herbicida selectiva de esos preparados a bajas  
cantidades de aplicación no siempre es satisfactoria, sobre  
todo, contra malezas y malezas gramíneas difícilmente com-  
batibles. Contra amor del hortelano (*Galium aparine*), las  
10 precitadas 1, 2, 4-triacin-5-onas no son suficientemente efica-  
ces ni a mayores cantidades de aplicación.

Ahora se ha encontrado que  
muestran fuertes propiedades herbicidas, particularmente  
una eficacia herbicida selectiva, las nuevas 6-sec-butil-1, 2, 4-  
15 triacin-5(4H)-onas de la fórmula



20

en la cual

1  $R^1$  y  $R^2$  representan individualmente hidrógeno, o  
 $R^1$  y  $R^2$  representan conjuntamente alquilideno eventual-  
mente sustituido de la fórmula  $=C \begin{matrix} / R^3 \\ \backslash R^4 \end{matrix}$ ,  
representando

5  $R^3$  hidrógeno, alquilo o cicloalquilo,  
 $R^4$  alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo,  
aralquilo, aralalquenilo, arilo eventualmente susti-  
tuído o un radical heterocíclico eventualmente sus-  
tituido, o

10  $R^3$  y  $R^4$  forman conjuntamente con el átomo de carbono un  
anillo de 5 a 7 miembros, e

Y representa azufre o los grupos NH y  $NCH_3$ .

Además, se ha encontrado

que se obtiene

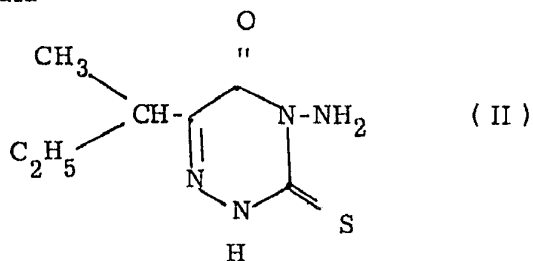
15 (a) la 4-amino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-  
5(4H)-ona de la fórmula ( I ),

en la cual representan

Y azufre,

$R^1$  y  $R^2$  hidrógeno

20 si la 4-amino-6-sec-butil-3-tioxo-1, 2, 4-triacin-5(2H, 4H)-  
ona de la fórmula



25

1

se hace reaccionar con un agente de metilación de  
la fórmula



en la cual

5

X representa cloro, bromo, yodo o  $\text{SO}_4\text{CH}_3$ ,

en presencia de agentes ligadores de ácidos;

Además se obtienen

10

(b) 3,4-diamino-6-sec-butil-1,2,4-triacin-5(4H)-onas  
de la fórmula (I), en la cual representan

Y NH o  $\text{NCH}_3$  y

$\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  hidrógeno,

si

(1) 4-amino-6-sec-butil-3-metiltio-1,2,4-triacin-5(4H)-  
ona de la fórmula (I), en la cual representan

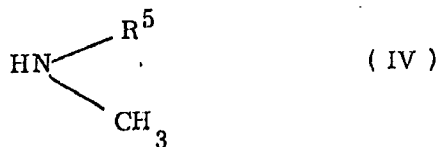
15

Y azufre,

$\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  hidrógeno,

se hace reaccionar con una amina de la fórmula

20



en la cual

$\text{R}^5$  representa hidrógeno o metilo,

eventualmente en presencia de un diluyente,

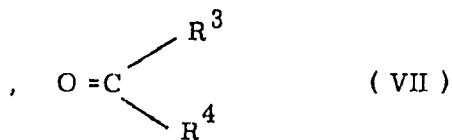
o si

25

(2) una diaminoguanidina de la fórmula



1



5

en la cual  
R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen los significados arriba indicados,  
eventualmente en presencia de un diluyente.

10

Sorprendentemente, las  
1, 2, 4-triacin-5(4H)-onas sustituidas en la posición 6 por  
butilo secundario de la fórmula ( I ) según el invento, ade-  
más de una actividad muy amplia contra malezas, muestran  
una eficacia herbicida particularmente fuerte también contra  
el amor de hortelano (Galium aparine) difícilmente comba-  
tible. -

15

Esta eficacia era para el ex-  
perto imprevisible, en vista de que no tienen esta propiedad  
las 1, 2, 4-triacin-5(4H)-onas sustituidas en la posición 6 por  
radicales iso- o ter-butilo que son los compuestos química-  
mente más parecidos conocidos del estado de la técnica.

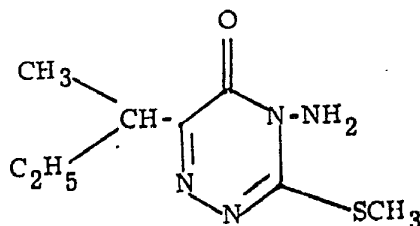
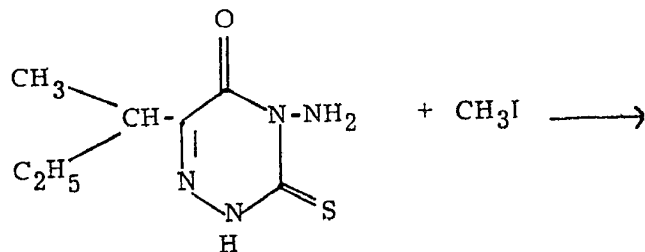
20

Por consiguiente, las 6-sec-butyl-1, 2, 4-triacin-5(4H)-onas  
de la fórmula (I) de acuerdo con el invento, representan un  
valioso enriquecimiento de los agentes para combatir male-  
zas. -

25

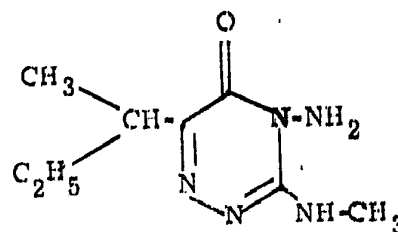
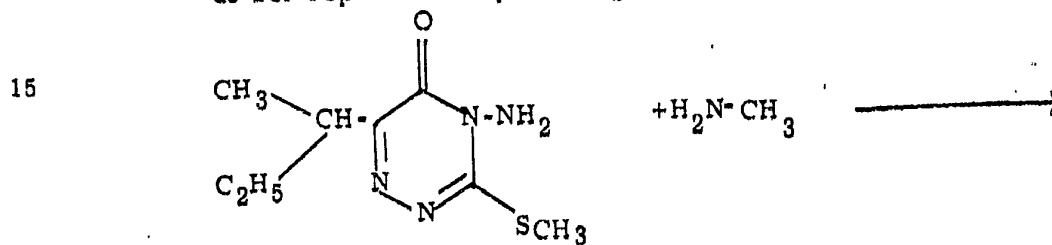
Si, como sustancias de parti-  
da, se emplean 4-amino-6-sec-butyl-3-tioxo-1, 2, 4-triacin-5  
( 2H, 4H)-ona y yoduro de metilo, el desarrollo de la reacción

1 puede ser representado por el siguiente esquema de formulas



10

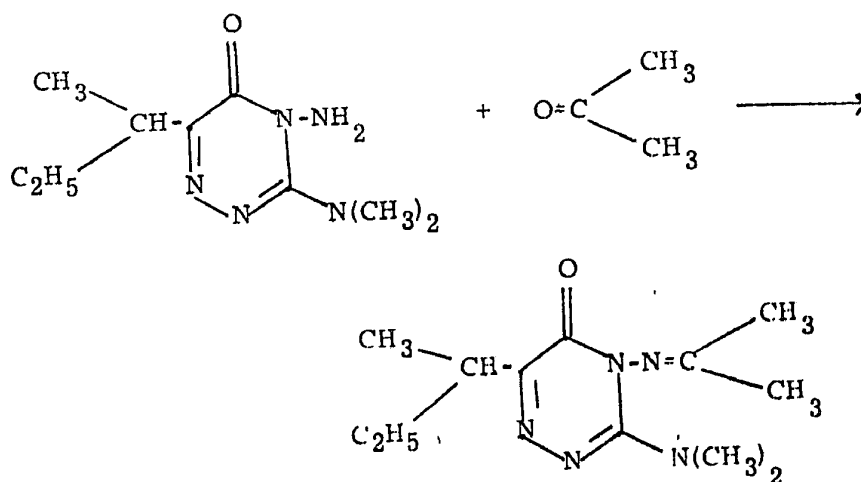
Si, como sustancias de partida, se emplean 4-amino-6-sec-butyl-3-metil-1,2,4-triazin-5(4H)-ona y monometilamina, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



25

Empleándose, como sustancias de partida  $N, N'$ -diamino- $N''$ -metilguanidina y ácido 3-metil-2-oxo-valeriánico, resulta el siguiente esquema de fórmulas:





10

Agentes de metilación de la fórmula ( III ) aplicables según la invención son, por ejemplo: cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo y sulfato de dimetilo.

15

Aminas de la fórmula ( IV ) a emplear según el invento son monometilamina y dimetilamina.

20

Diaminoguanidinas de la fórmula ( V ) que según el invento pueden encontrar aplicación, son N, N'-diamino-N''-metilguanidina y N, N'-diamino-N''-dimetilguanidina.

Acidos carboxílicos de la fórmula ( VI ) aplicables según la invención, son el ácido 3-metil-2-oxo-valeriánico y el ácido 3-metil-2-tioxo-valeriánico.

25

En la fórmula ( V II ), R<sup>3</sup> representa preferiblemente hidrógeno o metilo y R<sup>4</sup> preferi-

- 1            blemente radicales alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,  
              fenilo o furilo. Además, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> preferiblemente repre-  
              sentan conjuntamente  $-(CH_2)_n-$ , significando n 4 o 5.  
              Como ejemplos de compuestos oxo de la fórmula ( VII )  
5            aplicables según la invención, sean mencionados;  
              acetaldehido  
              propionaldehido  
              n-butiraldehido  
              isobutiraldehido  
10           acetona  
              metiletilcetona  
              diethylcetona,  
              ciclopentanona  
              ciclohexanona  
15           cicloheptanona  
              hexahidrobenzaldehido  
              hexahidrotolilaldehido-(4)  
              tetrahidrotolilaldehido-(4)  
              aldehido cinámico  
20           aldehido hidrocínámico  
              benzaldehido  
              4-metoxibenzaldehido  
              4-hidroxibenzaldehido  
              4-clorobenzaldehido  
25           3-clorobenzaldehido

- 1           2-clorobenzaldehido  
            3-nitrobenzaldehido  
            4-nitrobenzaldehido  
            salicilaldehido
- 5           furfurol
- 5-nitro-furanaldehido-(2)
- tiofenaldehido-(2)
- piridinaldehido-(2)
- piridinaldehido-(3)
- 10          piridinaldehido-(4)
- metilisopropilcetona
- metilisobutilcetona
- acetofenona
- 3-nitroacetofenona
- 15          4-cloroacetofenona
- hexahidroacetofenona

La 4-amino-6-sec-butil-3-

            tioxo-1, 2, 4-triacin-5(2H, 4H)-ona de la fórmula ( II ) em-  
            pleada como sustancia de partida, aún no es conocida. Pe-  
20          ro se la puede preparar de tal manera que un ácido carbo-  
            xílico de la fórmula ( VI ) se hace reaccionar con tiocarbo-  
            hidracida según un método conocido [compárese: Chem.  
            Berichte 97, pág. 2173 (1964)]. El ácido 3-metil-2-tioxo-  
            valeriánico de la fórmula ( VI ), en la cual Z representa azu-  
25          fre, también es todavía desconocido. Su preparación es fac-

1 tible según métodos conocidos por condensación de me-  
tiletilcetona con sulfocianina, con una sulfocianina  
N-sustituída o con 2, 4-dioxo-1; 3-tiazolidina y por hidrólisis  
alcalina de los productos de condensación (compárese:  
5 Helv. chim. Acta 5, 610 (1922); ibid. 6, 458, 467 (1923);  
Bull. soc. chim. France 1948/1120).

En la realización del procedimiento según la invención para la producción de la  
4-amino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona  
10 de la fórmula ( I ), en la cual Y representa azufre y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>  
representan hidrógeno, a la solución de 1 mol de 4-amino-6-  
sec-butil-3-tioxo-1, 2, 4-triacin-5(2H, 4H)-ona en 1 mol de le-  
jía acuosa de sosa o potasa cáustica, se agregan 1 a 5 moles  
del agente de metilación de la fórmula ( III ). Se lleva a cabo  
15 la reacción a temperaturas entre 0 y 100°C, preferiblemente  
entre 20 y 50°C, y se trabaja a una presión de entre 0, 5 a  
5 atmósferas, preferiblemente a la presión normal. El pro-  
ducto de reacción se precipita de la solución y es aislado en  
forma usual.

20 En la realización del proce-  
dimiento según la invención para la preparación de la 3, 4-dia-  
mino-6-sec-butil-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona de la fórmula ( I ),  
en la cual representan Y NH o NCH<sub>3</sub> y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> hidrógeno,  
1 mol de 4-amino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-  
25 ona se hace reaccionar con 1 a 20 moles, preferiblemente 1 a

1 3 moles de una amina de la fórmula ( IV ) a temperaturas  
de 20 a 150°C, preferiblemente de 60 a 80°C. Como di-  
solventes entran en consideración alcoholes, tales como  
metanol, etanol, isopropanol o butanol. Una adición de  
5 ácidos orgánicos, tales como ácido acético, propiónico  
o p-toluensulfónico en cantidades de 0, 1 a 10 moles, prefe-  
riblemente de 1 a 2 moles, aumenta la velocidad de reacción.  
Se trabaja a presiones de 1 a 10 atmósferas, preferiblemente  
a la presión normal. Los productos de reacción pueden ser  
10 aislados por evaporación de los disolventes empleados y  
por neutralización de los ácidos eventualmente empleados  
después de la agitación con agua.

Además pueden obtenerse

15 3, 4-diamino-6-sec-butil-1, 2, 4-triacin-5(4H)-onas de la  
fórmula ( I ), en la cual Y, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen los significados  
arriba indicados, por reacción de una diaminoguanidina de la  
fórmula ( V ), respectivamente de una de sus sales, con un  
ácido carboxílico de la fórmula ( VI ). Este procedimiento  
es realizado de tal manera que cantidades molares de los  
20 componentes en solución acuosa o alcohólica son agitadas a  
temperaturas de 20 a 100°C, preferiblemente de 40 a 80°C.  
Como sales de la diaminoguanidina de la fórmula ( I ), en-  
tran en consideración sales con ácidos orgánicos o inorgáni-  
cos, tales como ácido acético, ácido p-toluensulfónico, ácido  
25 clohídrico, ácido sulfúrico y otros. -



1 del compuesto oxo en exceso.

Como nuevas sustancias

activas sean nombradas detalladamente:

4-amino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,

5 4-amino-6-sec-butil-3-metilamino-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,

4-amino-6-sec-butil-3-dimetilamino-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,

4-etilidenamino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,

4-propilidenamino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-

ona,

10 4-isopropilidenamino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-

5(4H)-ona,

4-butilidenamino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-

ona,

4-sec-butilidenamino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-

15 5(4H)-ona,

4-iso-butilidenamino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-

ona,

4-ciclopentilidenamino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-

5(4H)-ona

20 4-ciclohexilidenamino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-

5(4H)-ona,

4-(3-fenilpropilidenamino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,

4-(1-feniletilidenamino-6-sec-butil-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-

25 5(4H)-ona,

- 1 4-[1-(3-nitrofenil)-etilenamino]-6-sec-butil-3-metil-  
tio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,  
4-[1-(4-clorofenil)-etilenamino]-6-sec-butil-3-metil-  
tio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,
- 5 4-hexahidrobencilidenamino-6-sec-butil-3-metil-  
tio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,  
4-cinamilidenamino-6-sec-butil-3-metil-  
tio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,  
4-benzilidenamino-6-sec-butil-3-metil-  
tio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,
- 10 4-(4-clorobenzilidenamino)-6-sec-butil-3-metil-  
tio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,  
4-(3-clorobenzilidenamino)-6-sec-butil-3-metil-  
tio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,
- 15 4-(2, 4-diclorobenzilidenamino)-6-sec-butil-3-metil-  
tio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,  
4-(3-nitro-benzilidenamino)-6-sec-butil-3-metil-  
tio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,  
4-(4-nitrobenzilidenamino)-6-sec-butil-3-metil-  
tio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,
- 20 4-(4-furfurilidenamino)-6-sec-butil-3-metil-  
tio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona,  
4-isopropilidenamino-3-metilamino-6-sec-butil-1, 2, 4-triacin-  
5(4H)-ona,
- 25 4-isobutilidenamino-3-metilamino-6-sec-butil-1, 2, 4-

- 1 triacin-5(4H)-ona,  
4-ciclohexilidenamino-3-metilamino-6-sec-butil-1, 2, 4-tria-  
cin-5-(4H)-ona,  
4-bencilidenamino-3-metilamino-6-sec-butil-1, 2, 4-triacin-  
5(4H)-ona,  
5 4-(4-clorobencilidenamino-3-metilamino-6-sec-butil-1, 2, 4-  
triacin-5(4H)-ona,  
4-furfurilidenamino-3-metilamino-6-sec-butil-1, 2, 4-triacin-  
5(4H)-ona,  
10 4-isopropilidenamino-3-dimetilamino-6-sec-butil-1, 2, 4-  
triacin-5(4H)-ona,  
4-isobutilidenamino-3-dimetilamino-6-sec-butil-1, 2, 4-tria-  
cin-5(4H)-ona,  
4-bencilidenamino-3-dimetilamino-6-sec-butil-1, 2, 4-tria-  
15 cin-5(4H)-ona,  
4-ciclohexilidenamino-3-dimetilamino-6-sec-butil-1, 2, 4-  
triacin-5(4H)-ona,  
4-furfurilenamino-3-dimetilamino-6-sec-butil-1, 2, 4-triacin-  
5(4H)-ona, -

20 Las sustancias activas de  
la fórmula I de acuerdo con el invento muestran una muy bue-  
na eficacia herbicida y, por ósto, pueden ser aplicadas para  
combatir malezas.

Bajo malezas en el sentido  
25 más amplio se entienden todas las plantas que crecen en lu-



1 forma en si conocida por ejemplo por mezclado de las sus-  
tancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquui-  
dos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o  
sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utiliza-  
5 ción de agentes tensioactivos, vale decir emulsionantes y/o  
dispersantes y/o agentes espumantes: En caso de utiliza-  
ción de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disol-  
ventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos.  
Como disolventes líquidos entrán básicamente en considera-  
10 ción: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno,  
benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clora-  
dos o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como cloroben-  
cenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos  
alifáticos tales como ciclohexano, para finas por ejemplo frac-  
15 ciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así  
como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, me-  
tiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes  
polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxi-  
do, así como agua, bajo agentes diluyentes o portadores gaseo-  
20 sos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos  
a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo ga-  
ses propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halo-  
genados por ejemplo, freon; como portadores sólidos entran  
en consideración minerales naturales molidos tales como cao-  
25 lines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmo-



1           pués de la brotadura, vale decir, según los procedimientos  
de pre-brotadura, respectivamente de post-brotadura.

La cantidad aplicada de sustan-  
cia activa puede variar dentro de límites amplios. Depende esen-  
5           cialmente de la clase del efecto deseado. Por lo general, las can-  
tidades de aplicación son de entre 0,05 y 10 kg/ha, particularmen-  
te entre 0,1 y 5 kg/ha.

La superioridad de las sustancias  
activas en relación a sustancias conocidas más parecidas compa-  
10           rables queda demostrada por los siguientes ejemplos de aplica-  
ción.

Ejemplo A.

Ensayo de pre-brotadura

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

15           Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

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

Semillas de las plantas de ensa-  
yo son sembradas en un suelo normal y al cabo de 24 horas la  
siembra es regada con la preparación de sustancia activa, man-  
teniéndose convenientemente constante la cantidad de agua por uni-  
25           dad de superficie. La concentración de la sustancia activa en la

1 preparación no es de importancia, decisiva es tan solo la canti-  
dad de aplicación de la sustancia activa por unidad de superficie.  
Al cabo de tres semanas, se clasifica el grado de daño sufrido  
por las plantas en % de daño en comparación con el desarrollo  
5 de las plantas testigos no tratadas, significando:

0 % = ningún efecto (como las plantas testigos no tratadas)

100 % = destrucción total.

Las sustancias activas, las can-  
tidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente  
10 tabla:

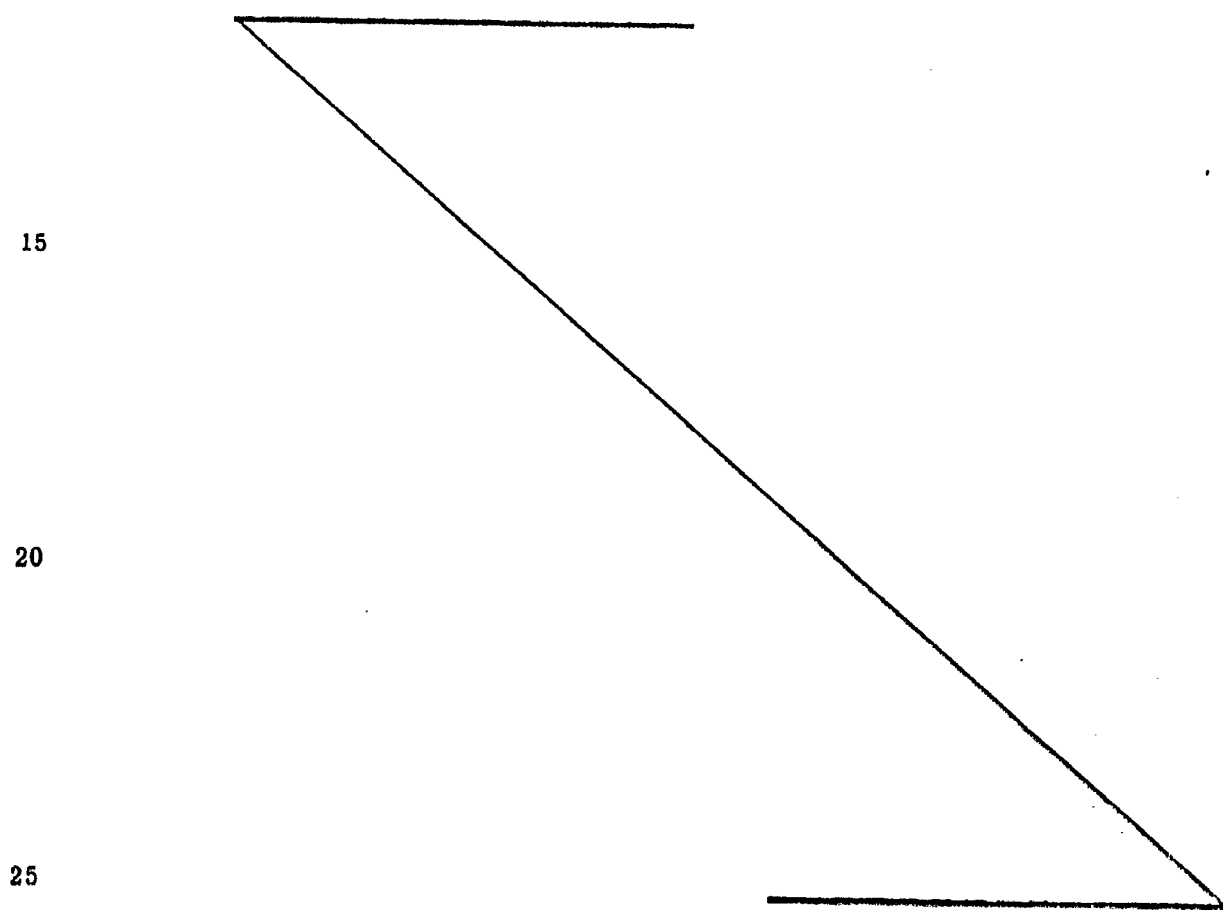


Tabla A.

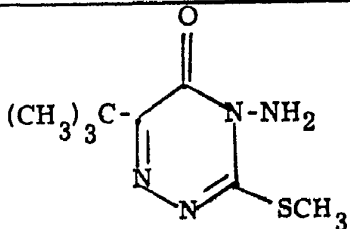
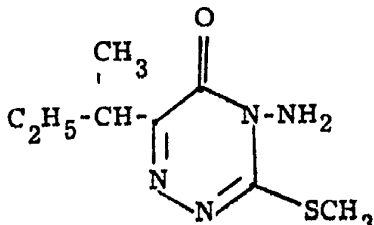
(Ensayo de pre-brotadura / en

campo abierto)

Sustancia activa	cantidad de aplicación kg/ha	papas	soya	maíz	Stellaria	Chenopodium	Fumarica	Galimarine
<chem>CN1C=NC(=O)N1CSC</chem> $(CH_3)_3C-$	0,5	0	0	0	100	100	100	20
	0,70	0	0	10	100	100	100	25
<chem>CN1C=NC(=O)N1CSC</chem> (conocida) $CH_3$ $C_2H_5-CH-$	0,5	0	0	0	100	100	100	97
	0,70	0	0	0	100	100	100	100

Tabla A.

(Ensayo de pre-brotadura / en campo :)

Sustancia activa	cantidad de aplicación kg/ha	pata-tas	soya	maíz	Stella-ria
 <p>(conocida)</p>	0,5	0	0	0	100
	0,70	0	0	10	100
	0,5	0	0	0	100
	0,70	0	0	0	100

1.

/ en campo abierto)

aíz	Stella- ria	Cheno- podium	Fu- maria	Galim apa- rine
0 10	100 100	100 100	100 100	20 25
0 0	100 100	100 100	100 100	97 100

1

Ejemplo B.

Ensayo de post-brotadura

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-polliglicólico

5

Para obtener 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 llegan a aplicarse las cantidades de sustancia activa por unidad de superficie indicadas en la tabla. La concentración del líquido de rociada es elegida de tal modo que en 2000 litros por hectárea se aplican las cantidades indicadas de la sustancia activa. Al cabo de tres semanas, se determina el grado de daño sufrido por las plantas en % de daño en comparación con el desarrollo de las plantas testigos no tratadas, significando:

15

20

0 % = ningún efecto (como las plantas testigos no tratadas)

100 % = destrucción total.

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

25

Tabla B.  
(Ensayo de post-brotadura / en el invernáculo)

Sustancia activa	cantidad de aplicación kg/ha	pata- tas	ceba- da	Cheno- podium	Poa annua	Galium aparine
<chem>CC1=CN(C(=O)N1)S</chem> n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (no reivindicada)	0,5	0	30	100	100	50
	0,25	0	10	100	100	30
<chem>CC1=CN(C(=O)N1)S</chem> iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (conocida)	0,5	0	30	100	100	50
	0,25	0	10	100	100	30

T a b

(Ensayo de post-b

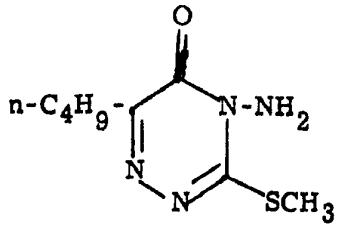
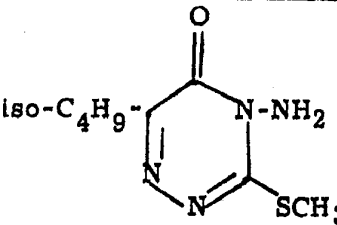
Sustancia activa	cantidad de aplicación kg/ha	pata- tas	ceba- da	Cheno- podium
 <p>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-</p> <p>(no reivindicada)</p>	0,5 0,25	0 0	30 10	100 100
 <p>iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-</p> <p>(conocida)</p>	0,5 0,25	0 0	30 10	100 100

Tabla B.

sayo de post-brotadura / en el invernáculo)

sa-	Cheno- podium	Poa annua	Galium aparine
30 10	100 100	100 100	50 30
30 10	100 100	100 100	50 30

Tabla B. (continuación)

(Ensayo de post-brotadura / en el invernáculo)

Sustancia activa	cantidad de aplicación kg/ha	pata- tas	ceba- da	Cheno- podium	Poa annua	Gallium aparine
<chem>CC1=NC(=O)N(N)C(S)N1</chem> tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (conocida)	0,5	0	30	100	100	50
	0,25	0	10	100	100	20
<chem>CC1=NC(=O)N(N)C(S)N1</chem> sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (según el invento)	0,5	0	10	100	100	100
	0,25	0	10	100	100	95

Tabla B. (contir

(Ensayo de post-brotadura / er

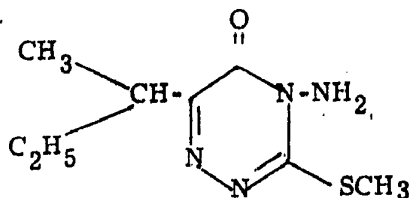
Sustancia activa	cantidad de aplicación kg/ha	pata-tas	ceba-da	Cheno-podium
<chem>CCCC1=CN(C(=O)N1)S</chem> tert. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (conocida)	0,5 0,25	0 0	30 10	100 100
<chem>CCCC1=CN(C(=O)N1)S</chem> sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (según el invento)	0,5 0,25	0 0	10 10	100 100

Tabla B. (continuación)

post-brotadura / en el invernáculo)

aba- a	Cheno- podium	Poa annua	Galium aparine
30	100	100	50
10	100	100	20
10	100	100	100
10	100	100	95

Ejemplo 1.



Una solución de 200 g de 4-amino-6-sec-butyl-3-tioxo-1,2,4-triacin-5(2H,4H)-ona en una disolución de 40 g de hidróxido de sodio en 1 litro de agua, es mezclada a 20°C bajo agitación con 66 ml de yoduro de metilo. Después del decrecimiento de la reacción debilmente exotérmica, se agita hasta alcanzarse un valor pH de 7 a 8, por filtración a succión se recoge el producto de reacción cristalizado y se lo lava con agua fría. Después de la deshidratación se obtienen 205 g (96 %) de 4-amino-6-sec-butyl-3-metiltio-1,2,4-triacin-5(4H)-ona, P.f. = 60°C (en tetracloruro de carbono/éter de petróleo).

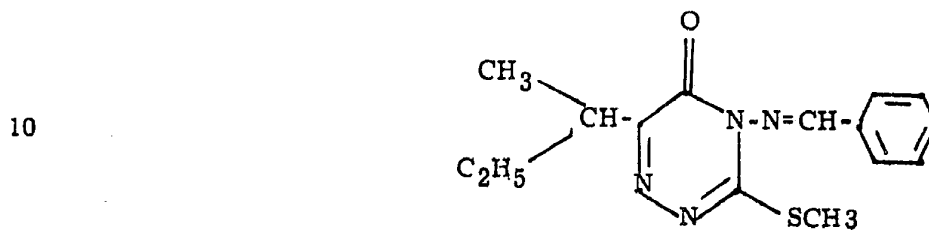
En forma análoga se obtiene la 4-amino-6-n-butyl-3-metil-1,2,4-triacin-5(4H)-ona empleada como agente de comparación, P.f. = 79°C (en metilciclohexano), partiéndose de la 4-amino-6-n-butyl-3-tioxo-1,2,4-triacin-5-(2H,4H)-ona.

La 4-amino-6-sec-butyl-3-tioxo-1,2,4-triacin-5(2H,4H)-ona empleada como producto de partida, es obtenida de la siguiente manera: A una solución de 130 g de ácido 3-metil-2-oxo-valeriano en 1 litro de lejía de sosa cáustica 1,2-normal, se agregan 106 g de tiocarbhidracida y a la temperatura de 60 a 80°C se instilan 80 ml de ácido acético. El producto de reacción que se cristaliza, es recogido por

1 succión, lavado varias veces con agua y secado a 60°C en vacío.  
Se obtienen 195 g (98 %) del P.f. = 111°C (en tolueno).

En forma análoga se obtiene la  
4-amino-6-n-butyl-3-tioxo-1, 2, 4-triacin-5(2H, 4H)-ona, partiéndose  
5 de ácido 2-oxo-caprónico o de la cantidad equivalente de  
ácido 2-tioxo-caprónico. P.f. = 131°C (en metanol).

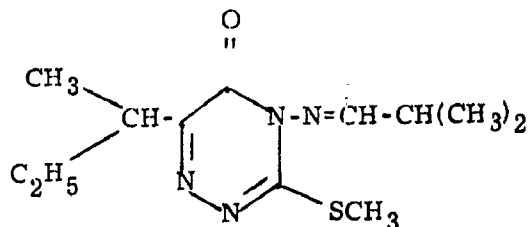
Ejemplo 2.



21, 4 g de 4-amino-6-sec-butyl-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona y 11, 0 ml de benzaldehído, disueltos en 50 ml de isopropanol, después de la adición de  
15 0, 1 g de ácido p-toluensulfónico, son calentados brevemente con  
reflujo. Con el enfriamiento hasta 0°C se cristalizan 23, 2 g  
de producto en bruto que para su purificación ulterior son disueltos en 200 ml de tolueno en ebullición. A 0°C se cristaliza  
una pequeña cantidad de un producto secundario de elevado punto  
20 de fusión que se recoge por succión y se desecha. La lejía madre,  
después de su concentración por rotación, dá 21, 1 g (70 %) de un  
aceite amarillo que, después del frotamiento con un poco de metanol, se cristaliza. La 4-bencilidenamino-6-sec-butyl-3-metiltio-1, 2, 4-triacin-5(4H)-ona pura funde a 73°C.

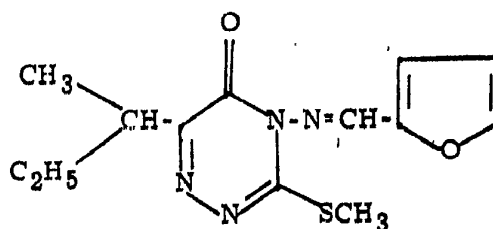
25

Ejemplo 3.



Se disuelven 42,8 g de 4-amino-6-sec-butyl-3-metilthio-1,2,4-triacin-5(4H)-ona en 60 ml de isobutiraldehido. Se agregan 0,2 g de ácido p-toluensulfónico, se agita hasta el decrecimiento de la reacción debilmente exotérmica, se diluye con 200 ml de cloruro de metileno y se agita con 100 ml de agua que contienen 0,5 g de carbonato de sodio. Se separa la fase orgánica, se la lava con agua y se la concentra por rotación. Como residuo quedan 52,0 g (97,5 %) de 4-isobutildenamino-6-sec-butyl-3-metilthio-1,2,4-triacin-5(4H)-ona, P.f. = 16°C (en pentano);  $n_D^{20} = 1,5493$ .

Ejemplo 4.

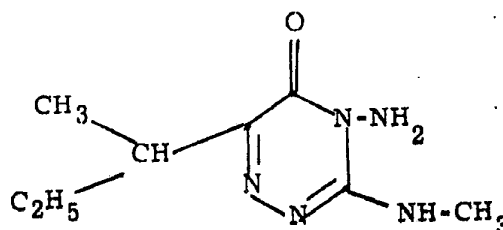


A una solución de 42,8 g de 4-amino-6-sec-butyl-3-metilthio-1,2,4-triacin-5(4H)-ona en 200 ml de metanol, se agregan 17,5 ml de furfurool recientemente destilado y 3,8 g de ácido p-toluensulfónico. Se deja la mezcla

1 en reposo durante la noche a la temperatura ambiente, se la  
agita con 1 litro de una solución al 1 % de sosa, se recoge en  
100 ml de cloruro de metileno y se separa la fase orgánica.  
Después de la evaporación del disolvente, se obtienen 58,1 g  
5 (100 %) de un aceite que se solidifica paulatinamente. Después  
de la redisolución en un poco de metanol o en ciclohexano, pue-  
den aislarse 39 g (67 %) de 4-furfurilidenamino-6-sec-butil-3-  
metiltio-1,2,4-triacin-5(4H)-ona del P. f. = 92°C.

Ejemplo 5.

10



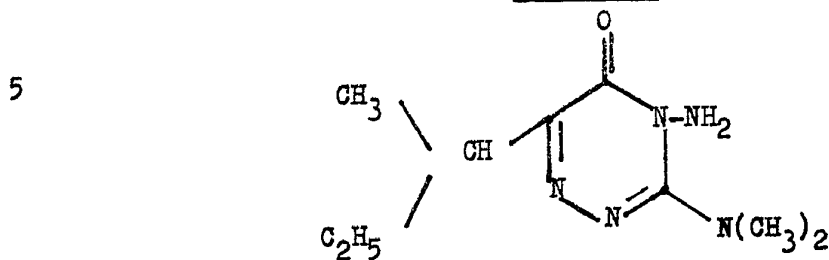
15

En una solución en ebullición  
de 42,8 g de 4-amino-6-sec-butil-3-metiltio-1,2,4-triacin-5  
(4H)-ona, después de la adición de 12 ml de ácido acético gla-  
cial y de 1 g de ácido p-toluensulfónico, durante 4 horas se in-  
troducen monometilamina y entonces se calienta durante otras  
4 horas a la temperatura de ebullición con reflujo. Se evapora  
20 el disolvente ampliamente en vacío, se recoge el residuo oleoso  
en cloruro de metileno y se agita varias veces con una solución  
al 10 % de carbonato de sodio. Se separa la fase orgánica y se  
la concentra por evaporación. Quedan 38,6 g (98 % de la teoría)  
de 4-amino-6-sec-butil-3-metilamino-1,2,4-triacin-5(4H)-ona  
25 que se solidifica paulatinamente. Para la purificación ulterior,

se recristaliza el producto de tetracloruro de carbono.

P.f. = 117°C.

Ejemplo 6.



Análogamente al modo operativo

10 descripto en el Ejemplo 5, por reacción de 42,8 g de 4-amino-6-sec-butil-3-metiltio-1,2,4-triacin-5(4H)-ona con dimetilamina, se obtienen 39,4 g (93% de la teoría) de 4-amino-6-sec-butil-3-dimetilamino-1,2,4-triacin-5(4H)-ona en forma de un aceite viscoso.

15 N calculado: 33,2 %

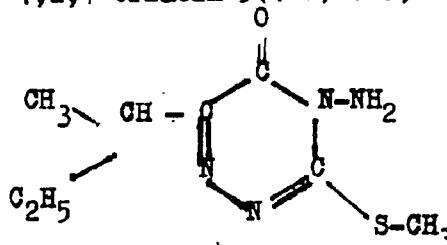
N encontrado: 33,1 %

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.

REIVINDICACIONES

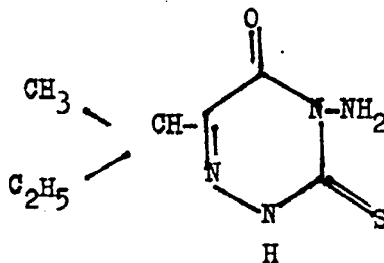
1. Procedimiento para preparar 4-amino-6-sec-butil-3-metiltio-1,2,4-triacin-5(4H)-ona, de fórmula

5



caracterizado porque se hace reaccionar 4-amino-6-sec-butyl-3-tioxo-1,2,4-triacin-5(2H, 4H)-ona de fórmula

10



15

con un agente de metilación de fórmula



en la cual X representa cloro, bromo, yodo o  $\text{SO}_4\text{CH}_3$ , en presencia de agentes ligadores de ácidos, a una temperatura entre 0 y 100°C, con preferencia entre 20 y 50°C, y una presión entre 0,5 y 5 atmósferas.

20

2. Procedimiento para preparar 4-amino-6-sec-butyl-3-metiltio-1,2,4-triacin-5(4H)ona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25

Esta Memoria consta de 32 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

30

Madrid, 16 NOV. 1976  
GÓMEZ ACEBS Y MOJER  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
s. a. Filiales L. Goeta Farmacias