

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

El Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

ES

NUMERO
468759

A1

FECHA DE PRESENTACION
13 ABR. 1978



ESPAÑA

(CAS 5 - 11099/+)

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO 4629/77	52 FECHA 14-4-77	53 PAIS Suiza
---	---------------------	------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D; A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DERIVADOS DE S-TRIAICINA"

71 SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY A.G.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)

Karl GASS

73 TITULAR (ES)

CIBA-GAIGY A.G.

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

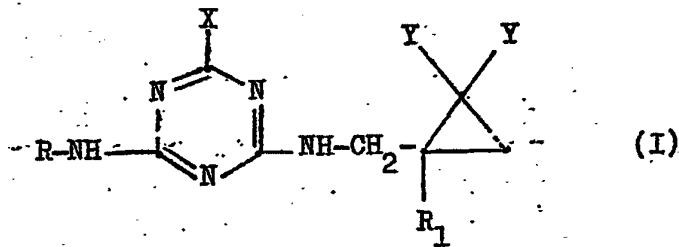
DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a nuevos compuestos de triacina de actividad herbicida, al procedimiento para la síntesis de estos compuestos de triacina, a agentes herbicidas que contienen estos compuestos como materia activa y al empleo de los nuevos compuestos de triacina, o de los agentes que los contengan, para combatir la vegetación indeseada y sobre todo para la lucha selectiva contra las malas hierbas en los cultivos de arroz.

10.

Los nuevos compuestos de triacina corresponden a la fórmula general I

15.

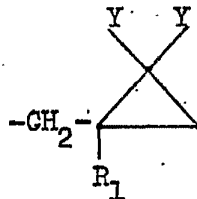


en la que

20.

R significa hidrógeno, alquilo de C_1-C_6 , insustituído o sustituido por ciano, hidroxilo, alcoxilo de C_1-C_4 , ciclopropilo, metilciclopropilo, ciclopropilmetilo o un radical

25.



R_1 significa hidrógeno o metilo,

X significa cloro, metoxilo, metiltio, acido o ciano e

Y significa un átomo de halógeno.

En los compuestos de la fórmula I deben

5. entenderse por radicales alquílicos R radicales lineales y ramificados con 1-6 átomos de carbono, como el radical metílico, etílico, n- o iso-propílico, n-butílico, butílico secundario o butílico terciario, un radical pentílico o hexílico ramificado o el radical pentílico o
10. hexílico inramificado. Estos radicales pueden estar substituídos por el grupo ciano o por un grupo alcoxílico de C₁-C₄. En el grupo metilciclopropílico entra en cuenta tanto el grupo 1-metil-ciclopropílico como el grupo 2-metil-ciclopropílico e igualmente el radical
15. ciclopropil-metílico.

En calidad de átomo de halógeno Y se prefiere el cloro.

- Las nuevas s-triacinas de la fórmula I
20. tienen excelentes propiedades herbicidas y son aptas en particular para combatir selectivamente las malas hierbas gramíneas y dicotiledóneas en las más diversas plantaciones de cultivo. Usados en concentraciones altas, los nuevos compuestos actúan como herbicidas
25. totales, mientras que en concentraciones bajas actúan más bien selectivamente. En consecuencia, pueden servir como herbicidas selectivos para combatir las malas hierbas en diversos cultivos, como las especies

de cereales trigo, cebada, centeno, avena y sorgo, lo mismo que en el maíz, el arroz y la caña de azúcar, el algodón, la soja, la remolacha azucarera y las leguminosas. Es muy interesante su acción contra las malas hierbas en los cultivos de arroz.

5.

Las nuevas s-triacinas pueden emplearse tanto en preemergencia como en postemergencia para combatir las malas hierbas gramíneas y dicotiledóneas. Los ensayos han demostrado que las nuevas materias

10.

activas pueden servir, por ejemplo, para aniquilar malas hierbas campestres de difícil erradicación y respectivamente sus representantes, como las especies miiiares (Panicum sp.), las especies de mostaza (Sinapis sp.), las especies de pata de ganso (quenopodiáceas), hierbas (gramíneas), las especies de umbelas (umbelíferas) y las especies de camomila (matricarias), sin perjudicar a las plantas útiles, como los cereales, el arroz, el maíz y el sorgo, en la germinación o en el crecimiento.

15.

20.

Estos compuestos de triacina son capaces también de inhibir el crecimiento de las plantas dicotiledóneas y gramíneas. Se los puede emplear por lo tanto en todos los lugares donde hay que ahorrar trabajo de corte, como por ejemplo en las superficies de césped de los campos deportivos o en los ribetes de las autopistas y las líneas de ferrocarril, lo mismo que para los arbustos y los setos.

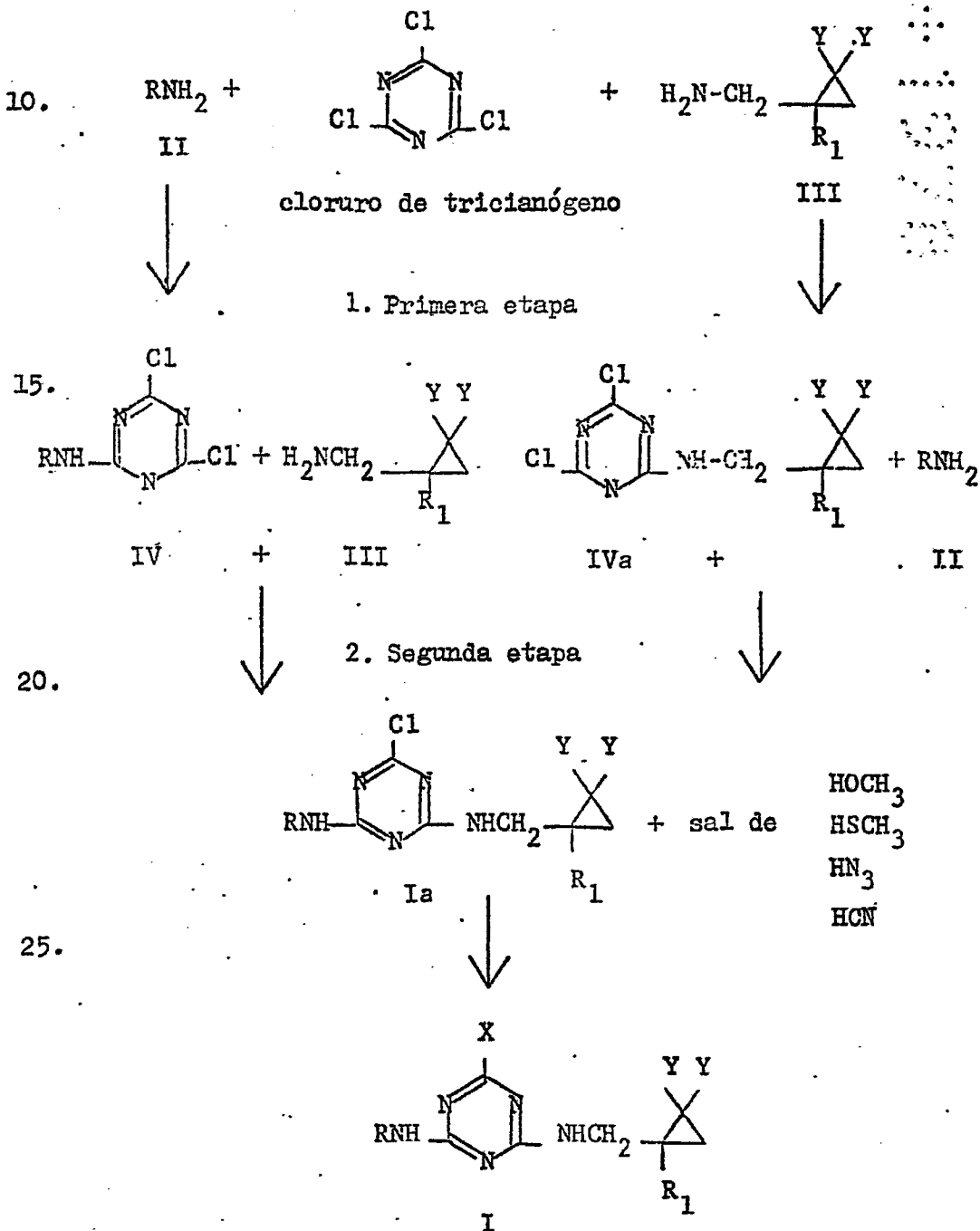
25.

Otro empleo de los nuevos compuestos de triacina es el "chamuscado" de las hojas y las partes aéreas de los vegetales poco antes de la cosecha en cultivos como el algodón o las patatas, para facilitar la recolección.

Los compuestos a que se refiere esta solicitud son nuevos. Estas ciclopropilaminas halogenadas, o las utilizadas como productos intermedios, no han sido sintetizadas hasta ahora en cuanto alcanza nuestro conocimiento. Compuestos de triacina que contienen la ciclopropilamina en la molécula han sido dados a conocer por las patentes suizas n° 492.397 y 518.293, así como en la patente belga PS n° 714.891. Parece tratarse en estos casos de herbicidas fuertes, activos, que respetan el cultivo del maíz, por ejemplo. A nuestro entender, ninguno de estos compuestos se usa selectivamente para combatir las malas hierbas en los cultivos de arroz.

Los nuevos compuestos de triacina de la fórmula I se sintetizan según este invento haciendo reaccionar, de acuerdo con el esquema que sigue, cloruro de triclanógeno en una primera etapa, a temperatura de -20° a +10° C y en un disolvente o diluyente inerte, con la cantidad equimolar de una amina de la fórmula II o III, en presencia de la cantidad equimolar de un aceptor de ácido; y luego en una segunda etapa, a temperatura de 0° a 50° C, en un disolvente inerte y en presencia de la cantidad equimolar de un aceptor de ácido, con la

cantidad equimolar de la otra amina de la fórmula II o III. En el caso de que X en el producto final no sea cloro, la 2-cloro-4,6-diamino-s-triacina de la fórmula V así obtenida se hace reaccionar a temperatura elevada con una sal, eventualmente producida in situ, de metanol, de metiltiol, del ácido cianhídrico o de la acida.



En las fórmulas del esquema anterior, R, R₁ e Y tienen el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula I.

5. La reacción se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un disolvente o diluyente que sea inerte para los partícipes de la reacción. Como tales entran en cuenta, por ejemplo, los hidrocarburos y halohidrocarburos aromáticos, lo mismo que los hidrocarburos alifáticos, las cetonas y los ésteres de ácido, así como sus mezclas con agua.

10. Las reacciones con las aminas de las fórmulas II y III se realizan en presencia de la cantidad equimolar de un aceptor de ácido. Como tal puede usarse una base inorgánica, por ejemplo un hidróxido de metal alcalino como el hidróxido sódico, pero también una amina terciaria o un exceso de la amina que se utilice.

15. Las temperaturas de reacción se hallan en la primera etapa entre -30° y +10° C, preferentemente entre -20° y -10° C; mientras para la segunda etapa se utiliza una temperatura más alta, entre 0° y +40° C, preferentemente entre +20° y +30° C.

20. Los compuestos de la fórmula I en los que X significa metoxilo pueden sintetizarse haciendo reaccionar una 2-cloro-4,6-diamino-s-triacina de la fórmula Ia, en un disolvente anhidro inerte, con una sal alcalinometanólica, como el metanolato sódico. La reacción se efectúa también preferentemente en metanol absoluto,

25.

en presencia de sodio metálico o hidruro sódico. La metoxi-triacina puede sintetizarse también por calentamiento de la clorotriacina de la fórmula Ia en una solución metanólica, en presencia de un agente de condensación, como la trimetilamina.

5. El cambio del átomo de cloro por el grupo metiltio se realiza tratando una 2-cloro-4,6-diamino-s-triacina de la fórmula Ia, en un diluyente (por ejemplo, acetona/agua), con solución acuosa de trimetilamina e introduciendo metilmercaptano gaseoso; o bien introduciendo la cloro-s-triacina en una solución alcohólica o alcohólicoacuosa de un mercaptiuro alcalino y calentando esta mezcla hasta que da reacción neutra.

10. Estos compuestos pueden sintetizarse también con empleo de cantidades equimolares de 2-cloro-4,6-diamino-s-triacina de la fórmula Ia, tiourea y sulfato de dimetilo.

15. Por reacción de 2-cloro-4,6-diamino-triacina de la fórmula Ia con una acida alcalina, eventualmente en presencia de trimetilamina, se puede introducir el grupo ácido; y con un cianuro alcalino u otra sal del ácido cianhídrico, el grupo ciano. Para la reacción se emplea preferentemente una mezcla de acetona/agua como disolvente o diluyente; pero pueden usarse también otros disolventes, como los que se han mencionado antes, por ejemplo.

20.

25.

- Las nuevas s-triacinas de la fórmula I en que X significa el grupo ácido pueden obtenerse también haciendo reaccionar primeramente la cloro-triacina de la fórmula Ia con hidracina, para formar
5. la 2-hidracino-4,6-diamino-s-triacina, y haciendo reaccionar todavía ésta con ácido nitroso o con un nitrito de metal alcalino.

- En los ejemplos que siguen se describe con mayor detalle la síntesis de los compuestos de triacina de la fórmula I. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados, y las partes se refieren a partes en peso. A continuación de los ejemplos figura una lista de compuestos sintetizados de manera análoga.
- 10.

Ejemplo 1

15. 2-cloro-4-isopropilamino-6-(1',1'-diclorociclopropil-2'-metilamino)-s-triacina

- a) Se enfría hasta -15° una suspensión de 369 g de cloruro de tricloroetano en 1000 cc de acetato de etilo. En ella se instilan, con buena agitación, a
20. temperatura de -20° a -10° y en el curso de 2 1/2 horas, primeramente 124 g de isopropilamina y a continuación, en el curso de una hora, 267 g de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico. Se deja seguir la agitación a la misma temperatura por 1 1/2 horas todavía, se se-
25. para la fase orgánica, se la lava dos veces con 100 cc de agua cada vez y se la seca sobre sulfato sódico. Des-

pués de evaporar el disolvente, se obtiene un aceite del que, tras removimiento con éter de petróleo en frío, se segrega cristalinamente la 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina originada. Punto de fusión: 46-47°.

5.

b) A una solución de 38,6 g de 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina en 150 cc de acetato de etilo se añaden a gotas, a 20-25°, primeramente 28 g de 1,1-dicloro-2-aminometil-ciclopropano y luego 26,6 g de solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico, con buena agitación. Se deja proseguir ésta durante 15 a

10.

20 horas a la temperatura del ambiente, se separa la fase de acetato de etilo, se la lava dos veces con 25 cc de agua cada vez y se la seca sobre sulfato de magnesio. Después de la evaporación del disolvente, se obtiene la 2-cloro-4-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-ciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina como residuo cristalino. Punto de fusión: 121-123° (recristalización a partir de éter isopropílico). (Compuesto 1)

15.

20.

c) El 1,1-dicloro-2-aminometil-ciclopropano empleado como producto intermedio se sintetizó de la manera siguiente:

Se depositan en una autoclave 223 g de 1,1-dicloro-2-clorometil-ciclopropano y 140 cc de agua y se inyectan 95 g de amoníaco gaseoso. Se calienta la mezcla reaccional y durante 20 horas se la mantiene a

25.

- 90-100°. Después del enfriamiento se separa la fase amínica, se la seca sobre hidróxido sódico y se la destila en vacío por una columna Vigreux. El 1,1-dicloro-2-aminometil-ciclopropano hierve a 60-62°/16 Torr; n_D^{20} 1,4898.
- 5.

Ejemplo 2

2-metiltio-4-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-
ciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina

- Se disuelven en 150 cc de acetona 18 g de
10. 2-cloro-4-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-ciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina (véase el Ejemplo 1) y se trata esta solución con una solución de 3,5 g de trimetilamina en 15 cc de agua. Luego se introducen a 20-25° 3 g de metilmercaptano y se deja en agitación
15. por 15 a 20 horas. Se concentra la solución, se toma el residuo en 150 cc de acetato de etilo y se lava esta solución dos veces con 15 cc de agua cada vez, se la seca sobre sulfato de magnesio y se la evapora. El aceite que queda se disuelve en caliente en un poco
20. de éter isopropílico, y con el enfriamiento cristaliza la 2-metiltio-4-isopropilamino-6-(1',1'-diclorociclopropil-2'-metilamino)-s-triacina. Punto de fusión: 76-78°. (Compuesto 2)

Ejemplo 3

25. 2-acido-4-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-ciclo-
propil-2'-metilamino)-s-triacina

5. A una mezcla de 18 g de 2-cloro-4-isopropilamino-6-(1',1'-diclorociclopropil-2'-metilamino)-s-triacina, 150 cc de acetona, 3,5 g de trimetilamina y 15 cc de agua se añade a gotas y a 20-25° una solución de 4,1 g de acida sódica en 50 cc de agua. Se deja en agitación durante 15 a 20 horas, se añaden 150 cc de agua y se separa por succión la 2-acido-4-isopropilamino-6-(1',1'-diclorociclopropil-2'-metilamino)-s-triacina precipitada. El punto de fusión se halla en 108-110°. (Compuesto 3)

Ejemplo 4

2-metoxi-4-isopropilamino-6-(1',1'-diclorociclopropil-2'-metilamino)-s-triacina

15. A una solución de 1,4 g de sodio en 120 cc de metanol se añaden a 20-25° y en porciones 18 g de 2-cloro-4-isopropilamino-6-(1',1'-diclorociclopropil-2'-metilamino)-s-triacina (véase el Ejemplo 1). Se agregan todavía unas 5 gotas de una solución acuosa al 40 % de trimetilamina y se agita, primeramente a la temperatura del ambiente y luego, durante 6 horas, a unos 40°. Se filtra en frío para separar la sal originada y se excluye el metanol por evaporación. Después de añadir éter isopropílico al residuo, cristaliza la 2-metoxi-4-isopropilamino-6-(1',1'-diclorociclopropil-2'-metilamino)-s-triacina. Punto de fusión: 96-98°. (Compuesto 4).

Ejemplo 5

2-cloro-4-ciclopropilamino-6-(1',1'-dicloro-
-2'-metilciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina

- Se suspenden en 700 cc de acetato de etilo
5. 82 g de 2,4-dicloro-6-ciclopropilamino-s-triacina (hecha de manera análoga a la del Ejemplo 1, a); punto de fusión: 107-108°) y 83,8 g de clorhidrato de 1,1-dicloro-2-metil-2-aminometil-ciclopropano y se trata la suspensión, a 20-26° y a gotas, con 224 g de una solución
10. acuosa de 15 % de hidróxido sódico. Se deja en agitación a la temperatura del ambiente durante 15 a 20 horas y luego se separa por succión la 2-cloro-4-ciclopropil-amino-6-(1',1'-dicloro-2'-metilciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina originada. Por concentración de la fase de
15. acetato de etilo puede obtenerse más substancia. Punto de fusión 170-171° (recristalización a partir de acetato de etilo). (Compuesto 29)

Ejemplo 6

2-cloro-4,6-bis-(1',1'-diclorociclopropil-2'-
-metilamino)-s-triacina

20. A 9,2 g de cloruro de triclorógeno en 100 cc de acetato de etilo se añaden a gotas y a temperatura de 5 a 15° una solución de 14 g de 1,1-dicloro-2-metil-amino-ciclopropano en 25 cc de acetato de etilo y consecutivamente 13,3 g de una solución acuosa al 30 % de
25. hidróxido sódico. Se deja en agitación por una noche a

- la temperatura del ambiente y luego se separa por succión la 2-cloro-4,6-bis-(1',1'-diclorociclopropil-2'-metilamino)-s-triacina precipitada. Punto de fusión: 223-224° (recristalización a partir de acetato de etilo). (Compuesto 17)
- 5.

Ejemplo 7

2-cloro-4-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-2'-metilciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina

- a) A temperatura de -15° a 10° y a gotas, se trata una suspensión de 55,3 g de cloruro de tricloro-10. geno en 600 cc de acetato de etilo primeramente con 46,2 g de 1,1-dicloro-2-metil-2-aminometilciclopropano y a continuación con 40 g de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico. Se sigue agitando durante 1 1/2 15. horas a temperatura de -15° a -5°, se deja subir la temperatura hasta 20° y se instilan, a 20-26°, 17,7 g de isopropilamina y consecutivamente 40 g de solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico. Se deja en agitación 20. durante la noche a la temperatura del ambiente y después de añadir 150 cc de agua se separa la fase orgánica, se la lava con 150 cc de agua y se la seca sobre sulfato de magnesio. Tras la evaporación del disolvente se disuelve en éter isopropílico caliente el residuo oleoso, y con el enfriamiento cristaliza entonces la 2-cloro-25. -4-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-2'-metilciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina originada. Punto de fusión: 116-118°. (Compuesto 21)

b) El 1,1-dicloro-2-metil-2-aminometil-ciclopropano empleado como producto intermedio se sintetizó de la manera siguiente:

5. Se hacen reaccionar en autoclave, tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, c), 469 g de 1,1-dicloro-2-metil-2-clorometil-ciclopropano, 270 cc de agua y 138 g de amoníaco gaseoso, se elabora y se destila. Se toma en éter, para purificación, la fracción de punto de ebullición 54-58°/13 Torr y por introducción de cloruro de hidrógeno gaseoso se precipita la amina como clorhidrato. Punto de fusión: 250° (descomposición). Para reacción con las cloro-triacinas el clorhidrato puede introducirse directamente o bien transformarse, por tratamiento con lejía de sosa cáustica, en la amina libre.

10.

15.

Punto de ebullición del 1,1-dicloro-2-metil-2-aminometil-ciclopropano puro: 59°/12 Torr; n_D^{20} 1,4897.

c) El producto intermedio 2,4-dicloro-6-(1',1'-dicloro-2'-metilciclopropil-2-metilamino)-s-triacina se obtuvo también, aislado, de la manera siguiente:

20.

Se hacen reaccionar de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, a), 13,8 g de cloruro de tricianógeno en 150 cc de acetato de etilo con 11,8 g de 1,1-dicloro-2-metil-2-aminometil-ciclopropano y 10 g de solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico, se elabora y se recristaliza. El producto presenta un punto de fusión de 113-115°.

25.

Ejemplo 8

2-cloro-4-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-
ciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina

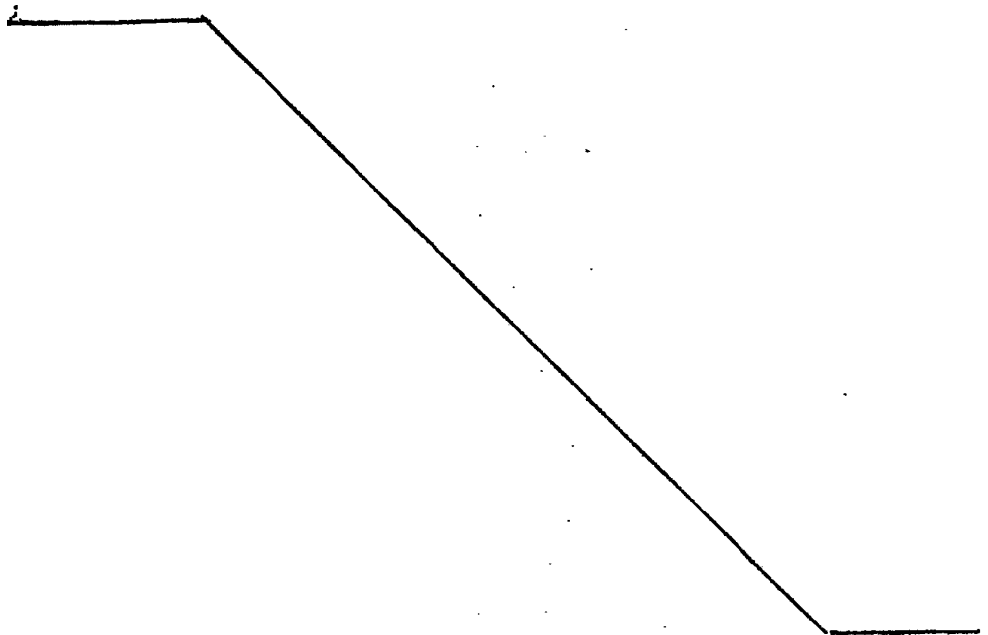
- a)
5. Se enfría hasta -15° una suspensión de 9,2 g de cloruro de tricloroetano en 100 cc de acetato de etilo. Agitando bien, se instilan en ella, a temperatura de -15° a -10° , primeramente 7 g de 1,1-dicloro-2-aminometilciclopropano y luego 6,6 g de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico. Se agita
10. durante 1 1/2 horas aproximadamente, a temperatura de -10 a 0° , y luego se añaden 20 cc de agua y se separan las fases. La fase orgánica se lava con 20 cc de agua y se seca sobre sulfato de magnesio. Después de excluir por destilación el disolvente, queda un residuo oleoso,
15. el cual cristaliza después del calentamiento con éter isopropílico. La 2,4-dicloro-6-(1',1'-diclorociclopropil-2'-metilamino)-s-triacina así obtenida funde a $110-111^{\circ}$.
- b)
20. Por reacción de este producto, en acetato de etilo, con la cantidad equimolar de isopropilamina y solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico, a $20-25^{\circ}$ y procediendo de manera análoga a la del Ejemplo 1, b), se obtiene la 2-cloro-4-isopropilamino-6-(1',1'-diclorociclopropilamino)-s-triacina, de punto de fusión $121-123^{\circ}$. (Compuesto n° 1)
- 25.

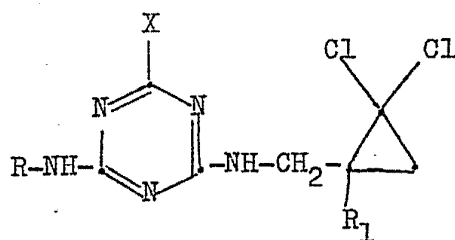
Ejemplo 9

2-ciano-4-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-2'-
-metil-ciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina





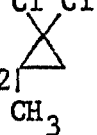
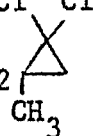
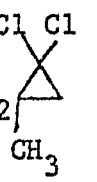
5. A una solución de 24,6 g de 2-cloro-4-
-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-2'-metil-ciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina (véase el Ejemplo 7) en 100 cc de acetona se añaden con agitación 11,8 g de una solución acuosa al 40 % de trimetilamina. Se agrega luego a 15-20°, a gotas y en el curso de 10 minutos, una solución de 5,2 g de cianuro potásico en 15 cc de agua y se continúa agitando por 15 a 20 horas. Luego se separa por succión el producto de reacción precipitado y se le lava con agua.

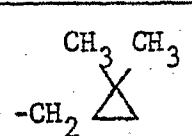








15. La ciano-triacina recristalizada de acetato de etilo / éter isopropílico tiene un punto de fusión de 137-139°.





	Nº	R	R ₁	X	Constantes físicas
5.	1	iso C ₃ H ₇	H	Cl	p.f. 121-123°
	2	iso C ₃ H ₇	H	SCH ₃	p.f. 76-78°
	3	iso C ₃ H ₇	H	N ₃	p.f. 108-110°
	4	iso C ₃ H ₇	H	OCH ₃	p.f. 96-98°
10.	5	C ₂ H ₅	H	Cl	p.f. 200-201°
	6	C ₂ H ₅	H	N ₃	p.f. 86-88°
	7	C ₂ H ₅	H	OCH ₃	p.f. 115-117°
	8	C ₂ H ₅	H	SCH ₃	p.f. 40-42°
15.	9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-C-CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	Cl	p.f. 169-170°
	10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-C-CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	OCH ₃	p.f. 146-148°
20.	11	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-C-CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	N ₃	p.f. 183-185°
	12	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-C-CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	SCH ₃	p.f. 142-143°
25.	13	tert C ₄ H ₉	H	Cl	p.f. 151-153°
	14	tert C ₄ H ₉	H	N ₃	p.f. 106-108°

	Nº	R	R ₁	X	Constantes físicas
	15	tert C ₄ H ₉	H	OCH ₃	p.f. 102-103°
	16	tert C ₄ H ₉ Cl Cl	H	SCH ₃	p.f. 47-49°
5.	17	-CH ₂ 	H	Cl	p.f. 223-224°
	18	Cl Cl -CH ₂ 	H	N ₃	
10.	19	Cl Cl -CH ₂ 	H	OCH ₃	
	20	Cl Cl -CH ₂ 	H	SCH ₃	
15.	21	iso C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	p.f. 116-118°
	22	iso C ₃ H ₇	CH ₃	OCH ₃	p.f. 98-100°
	23	iso C ₃ H ₇	CH ₃	N ₃	p.f. 90-92°
	24	iso C ₃ H ₇	CH ₃	SCH ₃	p.f. 125-127°
20.	25	Cl Cl -CH ₂ 	CH ₃	Cl	p.f. 159-160°
	26	Cl Cl -CH ₂ 	CH ₃	OCH ₃	p.f. 136-138°
25.	27	Cl Cl -CH ₂ 	CH ₃	N ₃	

	Nº	R	R ₁	X	Constantes físicas
	28		CH ₃	SCH ₃	p.f. 92-94°
5.	29		CH ₃	Cl	p.f. 170-171°
	30		CH ₃	OCH ₃	p.f. 101-103°
	31		CH ₃	SCH ₃	p.f. 95-97°
10.	32		CH ₃	N ₃	p.f. 125-127°
	33	sec C ₄ H ₉	H	Cl	
	34	sec C ₄ H ₉	H	OCH ₃	
	35	sec C ₄ H ₉	H	SCH ₃	
	36	sec C ₄ H ₉	H	N ₃	
15.	37		H	Cl	p.f. 157-159°
	38		H	OCH ₃	p.f. 88-90°
	39		H	SCH ₃	p.f. 75-77°
	40		H	N ₃	p.f. 98-99°
20.	41	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	p.f. 154-155°
	42	C ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	p.f. 102-103°
	43	C ₂ H ₅	CH ₃	SCH ₃	p.f. 114-116°
	44	C ₂ H ₅	CH ₃	N ₃	p.f. 113-114°
	45	sec C ₄ H ₉	CH ₃	Cl	p.f. 157-159°
	46	sec C ₄ H ₉	CH ₃	OCH ₃	p.f. 75-77°
25.	47	sec C ₄ H ₉	CH ₃	SCH ₃	p.f. 103-105°
	48	sec C ₄ H ₉	CH ₃	N ₃	p.f. 100-102°
	49	C ₃ H ₆ OCH ₃		Cl	p.f. 123-125°

Nº	R	R ₁	X	Constantes físicas
50	-C ₃ H ₆ OCH ₃	H	OCH ₃	p.f. 123-125°
51	-C ₃ H ₆ OCH ₃	H	SCH ₃	p.f. 86-87°
52	-C ₃ H ₆ OCH ₃	H	N ₃	p.f. 106-108°
5. 53	-C ₃ H ₆ OCH ₃	CH ₃	Cl	p.f. 139-141°
54	-C ₃ H ₆ OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	p.f. 108-110°
55	-C ₃ H ₆ OCH ₃	CH ₃	SCH ₃	p.f. 70.72°
56	-C ₃ H ₆ OCH ₃	CH ₃	N ₃	p.f. 102-103°
10. 57	$\begin{array}{c} \text{Cl Cl} \\ \diagdown \diagup \\ \triangle \\ \diagup \diagdown \\ \text{-CH}_2 \end{array}$	CH ₃	Cl	p.f. 160-161°
58	$\begin{array}{c} \text{Cl Cl} \\ \diagdown \diagup \\ \triangle \\ \diagup \diagdown \\ \text{-CH}_2 \end{array}$	CH ₃	OCH ₃	p.f. 132-134°
15. 59	$\begin{array}{c} \text{Cl Cl} \\ \diagdown \diagup \\ \triangle \\ \diagup \diagdown \\ \text{-CH}_2 \end{array}$	CH ₃	SCH ₃	p.f. 93-96°
60	$\begin{array}{c} \text{Cl Cl} \\ \diagdown \diagup \\ \triangle \\ \diagup \diagdown \\ \text{-CH}_2 \end{array}$	CH ₃	N ₃	p.f. 110-112°
20. 61	-C ₂ H ₄ OH	H	Cl	p.f. 148-150°
62	-C ₂ H ₄ OH	H	SCH ₃	p.f. 108-110°
63	-C ₂ H ₄ OH	H	OCH ₃	p.f. 105-106°
64	-C ₂ H ₄ OH	H	OCH ₃	p.f. 105-106°
65	-CH ₃	CH ₃	Cl	p.f. 177-179°
25. 66	-CH ₃	CH ₃	OCH ₃	p.f. 134-136°
67	-CH ₃	CH ₃	N ₃	117-120°
68	-CH ₃	CH ₃	SCH ₃	128-130°
69	-H	CH ₃	Cl	207-208°
70	-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	Cl	98-101°
30. 71	-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	OCH ₃	129-131°
72	-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	SCH ₃	117-119°
73	-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	N ₃	137-140°
74	iC ₃ H ₇	CH ₃	CN	137-139°
75	\triangle	CH ₃	CN	98-100°

Para comprobar la acción herbicida se efectuaron los ensayos siguientes:

Ensayo de postemergencia

5. En un invernadero se sembraron en macetas de 12 a 15 cm de diámetro semillas de plantas para que en cada maceta se desarrollaran alrededor de 8 a 20 plántulas. Se dejaron reposar luego las macetas por unas dos semanas, hasta que las plantas hubieran brotado y alcanzado el estadio de 2 a 3 hojas. Se rociaron entonces las macetas con un caldo para aspersiones de la sustancia en examen, procediendo de modo que la cantidad de sustancia activa aplicada correspondiera a una concentración en el campo de 4, 2, 1 y 0,5 kg por hectárea. Se prosiguió la cría de las macetas en el invernadero en condiciones óptimas, o sea con 50 a 70 % de humedad del aire, temperatura de 20 a 23° C y riego regular. Al cabo de 20 días se evaluó el ensayo enjuiciando el estado de las plantas de acuerdo con la escala siguiente:

10. 9 planta que medra normalmente, como los controles no tratados
- 2 a 8 grados intermedios de estrago en la planta
15. 1 planta destruída.

20. Los resultados están compendiados en la

25. tabla que sigue.

Compuesto nº Cantidad aplica- da, en kg/ha	1	2	ATRAZIN [®]	IGRAN [®]
	4 2 1 $\frac{1}{2}$	4 2 1 $\frac{1}{2}$	4 2 1 $\frac{1}{2}$	4 2 1 $\frac{1}{2}$
Planta				
5. Cebada	4 7 9 9	6 6 7 8	1 1 3 6	1 1 4 8
Trigo	8 9 9 9	7 8 9 9	1 1 3 4	3 4 6 9
Maiz	8 8 9 9	7 8 9 9	8 9 9 9	6 6 6 6
Mijo	9 9 9 9	7 8 9	8 9 9 9	6 7 8 7
Arroz	8 9 9 9	9 9 9 9	1 1 1 1	2 2 2 7
10. Soja	3 6 7 8	4 5 6 7	1 1 1 2	2 2 2 2
Algodón	7 8 9 9	3 3 4 5	1 1 1 2	1 1 1 2
Avena fatua	7 8 9 9	8 9 9 9	1 1 1 1	2 2 2 4
Lolium perenne	7 9 9 9	6 7 8 8	2 2 2 2	1 1 2 4
Alopecurus myosuroides	2 2 7 9	2 4 7 9	1 1 2 2	1 2 2 4
Cyperus esculentus	9 9 9 9	9 9 9 9	7 8 9 9	5 6 8 9
15. Rottboellia exaltata	9 9 9 9	9 9 9 9	9 9 9 9	2 3 5 7
Digitaria sanguinalis	7 9 9 9	2 2 7 7	1 4 4 4	1 1 1 1
Setaria italica	7 8 8 9	1 1 7 7	1 3 7 7	1 1 1 1
20. Echinochloa crus galli	4 4 5 8	2 2 8 9	1 1 1 2	1 1 1 1
Beta vulgaris	2 3 4 7	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
Sesbania exaltata	1 1 1 9	2 3 3 9	1 1 1 1	1 1 1 1
Amaranthus retroflexus	6 7 7 8	1 2 2 3	1 2 2 2	1 1 1 2
25. Sinapis alba	1 1 1 6	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
Ipomoea purpurea	2 7 8 9	3 4 6 7	1 1 1 1	1 1 1 1
Galium aparine	4 7 8 9	7 8 8 9	1 2 2 2	1 2 5 9
Pastinaca sativa	9 9 9 9	3 3 4 9	1 1 1 1	1 3 3 4
Taraxacum officinalis	7 8 8 8	6 6 6 7	1 1 1 1	2 2 3 3
Matricaria chamomille	9 9 9 9	2 4 7 8	1 1 1 1	1 1 1 1
Sida spinosa	9 9 9 9	7 7 8 8	1 1 4 4	2 2 2 4

ATRAZIN^(R) es 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-
-s-triacina, conocida por la patente suiza n° 329.277.

IGRAN^(R) es 2-metiltio-4-etilamino-6-tercibutil-
amino-s-triacina, conocida por la patente suiza n°
5. 470.136.

Al contrario de los compuestos conocidos,
los compuestos de este invento respetan el arroz en
el método de postemergencia.

Ensayos herbicidas con arroz

10. Se llenan de tierra hasta unos 7 cm de
altura unas bandejas de plástico de 30 x 50 cm y 25
cm de profundidad. Luego se siembran en filas el arroz
y las malas hierbas. Se mantiene el terreno muy húmedo
y cuando las plantas han germinado se añade agua hasta
15. que quede agua muerta en la bandeja. El nivel del agua
se completa de acuerdo con la altura de la planta y
antes del final de la prueba alcanza un máximo de 5 cm.

20. En algunos de los ensayos el arroz se cría
en bandejas de plástico separadas y al cabo de 3 semanas,
cuando las plantas tienen de 2 1/2 a 4 hojas, se las
transplanta a las bandejas pobladas de las malas hierbas
sembradas, con un nivel de agua de 2 1/2 a 3 cm. La
aplicación se efectúa a las dos semanas aproximadamente
de la siembra de las plantas, cuando éstas, según su
25. especie, han desarrollado de 2 a 8 hojas. Se usan dos
métodos de aplicación.

Aspersión:

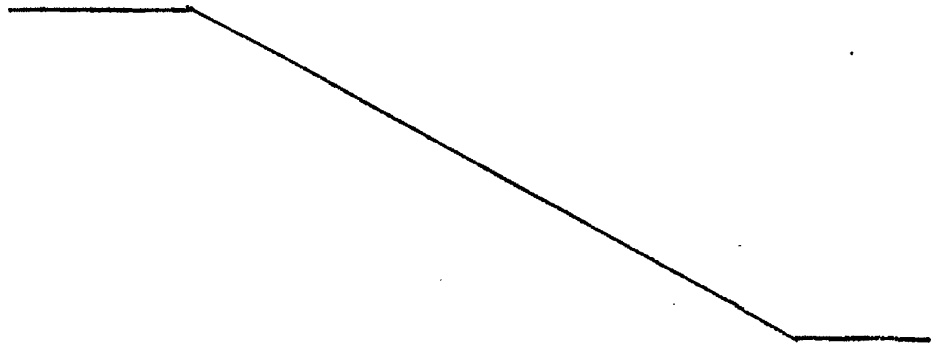
5. Con boquillas finas, se rocian el arroz y las malas hierbas, que ya sobresalen un poco con sus puntas sobre el nivel del agua, con una emulsión o solución concentrada de la materia activa, en cantidad tal que corresponda a la concentración de materia activa indicada por unidad de superficie.

Método de alimentación o del granulado:

10. Se formula la materia activa como granulado y se deposita éste entre las filas de las plantas en la cantidad correspondiente a la concentración de materia activa calculada por unidad de superficie.

15. Si la materia activa no está formulada como granulado, se emplea una emulsión o solución concentrada de la materia activa y se la deja afluir mediante pipetas entre las filas de las plantas en las cantidades de aplicación calculadas.

20. Se evalúa el ensayo a las tres semanas de la aplicación de la materia activa, enjuiciando el estado de las plantas de acuerdo con la escala que se ha expuesto antes. Los resultados están compendiados en las tablas que siguen.



Aplicación en postemergencia, aspersión

Compuesto nº	1				2				Igran®			
Cantidad aplicada en kg/ha	4	2	1	½	4	2	1	½	4	2	1	½
5. Planta												
Arroz "Caloro" (sembrado)	4	5	7	9	4	4	8	9	1	2	2	4
Arroz "IR 8" (trasplantado)	8	9	9	9	7	7	9	9	2	3	3	7
Echinochloa crus galli	3	3	3	7	1	2	4	8	1	1	1	1
10. Cyperus difformis	2	2	2	2	1	1	1	2	1	1	1	2
Rotala indica	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ammannia sp.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Alisma sp.	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	2
Vandellia sp.	1	2	2	4	1	1	2	4	1	1	2	2

15. Aplicación en postemergencia, método de alimentación

Compuesto nº	1				2				Igran®			
Cantidad aplicada en kg/ha	4	2	1	½	4	2	1	½	4	2	1	½
20. Planta												
Arroz "Caloro" (sembrado)	6	7	8	9	8	9	9	9	1	2	5	6
Arroz "IR 8" (transplantado)	8	9	9	9	9	9	9	9	1	1	2	3
Echinochloa crus galli	7	7	8	9	6	7	8	9	1	1	2	2
Cyperus difformis	1	2	3	3	1	2	2	3	1	1	1	2
25. Rotala indica	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
Ammannia sp.	1	1	1	1	1	1	3	6	1	1	1	1
Alisma sp.	1	1	1	3	1	1	1	3	1	1	1	1
Vandellia sp.	2	3	4	4	1	1	2	3	1	1	1	1

En estos ensayos el arroz no fue perjudicado por los compuestos de este invento, al contrario de lo que sucedió con las malas hierbas tratadas junto con él.

Inhibición del crecimiento en un césped

5.

en campo abierto

Sirve de área de ensayo un césped establecido en campo abierto y que se compone de 20 % de Lolium perenne, 25 % de Poa pratensis, 45 % de Festuca rubra y 10 % de Agrostis tenuis. Con una altura de crecimiento de 9 cm, después del primer corte en primavera, se riegan con preparaciones acuosas de las materias activas indicadas más abajo parcelas de 3 m² de superficie.

10.

La cantidad aplicada es de 5 kg y respectivamente 2,5 kg de substancia activa por hectárea.

15.

Sirven de controles parcelas no tratadas del mismo tamaño, y asimismo franjas de control entre las diversas parcelas.

20.

Al cabo de 1, 4 y 12 semanas de la aplicación de las materias activas se mide la altura media de crecimiento de las hierbas en las parcelas tratadas y en las no tratadas.

25.

Los compuestos de este invento ensayados mostraron en esta prueba buena acción inhibidora del crecimiento.

Para el uso en la agricultura, es ventajoso formular estos compuestos como un agente herbicida y aplicarlos en cantidades de 0,1 a 10 kg de materia activa

por hectárea, preferentemente de 0,2 a 4 kg por hectárea. Las materias activas se formulan junto con una o varias materias de vehículo, emulgentes y otros suplementos. Tales sustancias acompañantes pueden ser

5. sólidas o líquidas. Pueden incluirse disolventes, diluentes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes o aglomerantes.

La preparación de agentes conformes a este invento se realiza de manera ya de sí conocida por

10. mixturación y molturación íntimas de materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y usarse en las formas de elaboración

15. siguientes:

Formas de elaboración

sólidas:

Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos;

20.

concentrados de materia activa

dispersables en agua: polvos para aspersiones (povos humectables), pastas, emulsiones.

Formas de elaboración

25.

líquidas:

Soluciones.

Para preparar formas de elaboración sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados) se mezclan las materias activas con materias de

- vehículo sólidas. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol, el loes, la creta, la piedra caliza, la calcita, el ataclay, la dolomita, la tierra de diatomáceas,
5. el ácido silícico precipitado, los silicatos alcalino-térreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, plásticos molidos, abonos, como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea, productos vegetales molidos, como
10. harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera, harina de cáscaras de nuez, polvo de celulosa, residuos de las extracciones de vegetales, carbón activo, etc., cada uno de por sí o como mezclas entre
15. sí.

El tamaño granular de las materias de vehículo es convenientemente para los agentes de espolvoreo, hasta 0,1 mm; para los agentes de esparcimiento, de 0,075 mm a 0,2 mm aproximadamente; y para los granulados, de

20. 0,2 mm o más.

Las concentraciones de materia activa en las formas de elaboración sólidas son de 0,5 a 80 %.

A estas mezclas pueden añadirse además suplementos estabilizadores de la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que

25. por ejemplo mejoren la capacidad de fijación de las materias activas a las plantas y a las partes de los

vegetales (fijadores y adhesivos) y/o garanticen mejor capacidad de humectación (humectantes) y mejor capacidad de dispersión (dispersantes). En concepto de adhesivos entran en cuenta los siguientes, por

5. ejemplo: mezcla de oleína y cal, derivados de celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa), éteres hidroxietilenglicólicos de mono- y di-alquifenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8-9 átomos de carbono en el radical alquílico, ácido ligninsulfónico, sus sales alcalinas y alcalinotérreas, éteres polietilenglicólicos (carbowaxes), éteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la porción de alcohol graso, productos de condensación de óxido de etileno, óxido de propileno, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea-formaldehído y productos de látex.
- 10.
- 15.

- Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (povos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Se componen de materia activa, materia de vehículo, eventualmente aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos
- 20.
 - 25.
- agentes es de 5 a 80 %.

- Los polvos para aspersiones (povos humec-
tables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo
hasta homogeneidad en dispositivos apropiados las ma-
terias activas con agentes dispersantes y materias de
vehículo en forma de polvo. En concepto de materias
de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, las que se
han mencionado antes para las formas de elaboración
sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas
de diferentes materias de vehículo. En calidad de dis-
persantes pueden usarse, por ejemplo: productos de
condensación de naftalina sulfinada y derivados de
naftalina sulfonada con formaldehído, productos de
condensación de la naftalina, o de ácidos naftalínicos,
con fenol y formaldehído, así como sales alcalinas,
amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico,
sulfonatos de alquilarilo, sales alcalinas y alcalino-
térreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos
de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles,
heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales
de éter glicólico sulfatado de alcohol graso, la sal
sódica de la oleímetiltaurida, acetilenglicoles di-
terciarios, cloruro de dialquildilaurilamonio y sales
alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos.

- En calidad de antiespumantes entran en
cuenta las siliconas, por ejemplo.

Las materias activas se mezclan, muelen,
ciernen y clasifican con los aditivos reseñados antes
de manera que en los polvos para aspersiones la porción

- sólida no sobrepase un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm, y en las pastas, de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean dispersantes, como los que se han reseñado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En concepto de disolventes entran en cuenta los siguientes, por ejemplo: alcoholes, benceno, xilenos, tolueno, sulfoxido de dimetilo y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120° a 350°. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos e inertes para las materias activas y no deben ser fácilmente combustibles.

- Los agentes conformes a este invento pueden emplearse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa de la fórmula general I, o varias de las materias activas de la fórmula general I, en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden usarse hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas y aceites minerales, solos o como mezcla entre sí. Las soluciones deben contener las materias activas en un intervalo de concentración de 1 a 20 %.

- A los agentes conformes a este invento que se han descrito pueden mezclarse otras materias biocidas u otros agentes biocidas. Así, los nuevos agentes pueden contener, además de los compuestos de

- la fórmula general I mencionados, por ejemplo insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas, para ensanchar el espectro de acción. Los agentes de este invento pueden .
5. contener asimismo abonos para las plantas, oligoelementos, etc.

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

10. Granulado

Para preparar un granulado al 5 % se usan las materias siguientes:

- 5 partes de 2-cloro-4-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-ciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina,
15. 0,25 partes de epiclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
3,50 partes de polietilenglicol y
91 partes de caolín (de tamaño granular
20. 0,3 a 0,8 mm).

Se mezcla la substancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve en 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora en vacío.

25.

Polvos para aspersiones

Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 50 %, b) un polvo para aspersiones al 25 % y c) un

polvo para aspersiones al 10 %, se emplean los ingredientes siguientes:

5. a) 50 partes de 2-metoxi-4-isopropilamino-6-(1',1'-diclorociclopropil-2'-metilamino)-s-triacina,
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
3 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído 3:2:1,
10. 20 partes de caolín y
22 partes de creta de Champagne;
15. b) 25 partes de la materia activa anterior,
5 partes de oleilmetiltaurida, sal sódica.
2,5 partes de condensado de ácidos naftalinsulfónicos con formaldehído,
0,5 partes de carboximetilcelulosa,
5 partes de silicato potásico de aluminio, neutro, y
20. 62 partes de caolín;
- c) 10 partes de la materia activa anterior,
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
5 partes de condensado de ácidos naftalinsulfónicos con formaldehído y
25. 82 partes de caolín.

Se aplica la materia activa indicada a las materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y a continuación se mezcla y muele. Se obtienen polvos para aspersiones de excelente capacidad de humectación y cernimiento. De tales polvos pueden obtenerse por dilución con agua suspensiones de cualquier concentración de materia activa que se desee. Tales suspensiones se emplean para combatir las malas hierbas y las plantas adventicias en las plantaciones de cultivo.

5.

10. Pasta

Para preparar una pasta al 45 % se emplean las materias siguientes:

15.

- 45 partes de 2-cloro-4-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-ciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina,
- 5 partes de silicato sódico de aluminio,
- 14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
- 1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de óxido de etileno,
- 2 partes de aceite para husillos,
- 10 partes de polietilenglicol y
- 23 partes de agua.

20.

25.

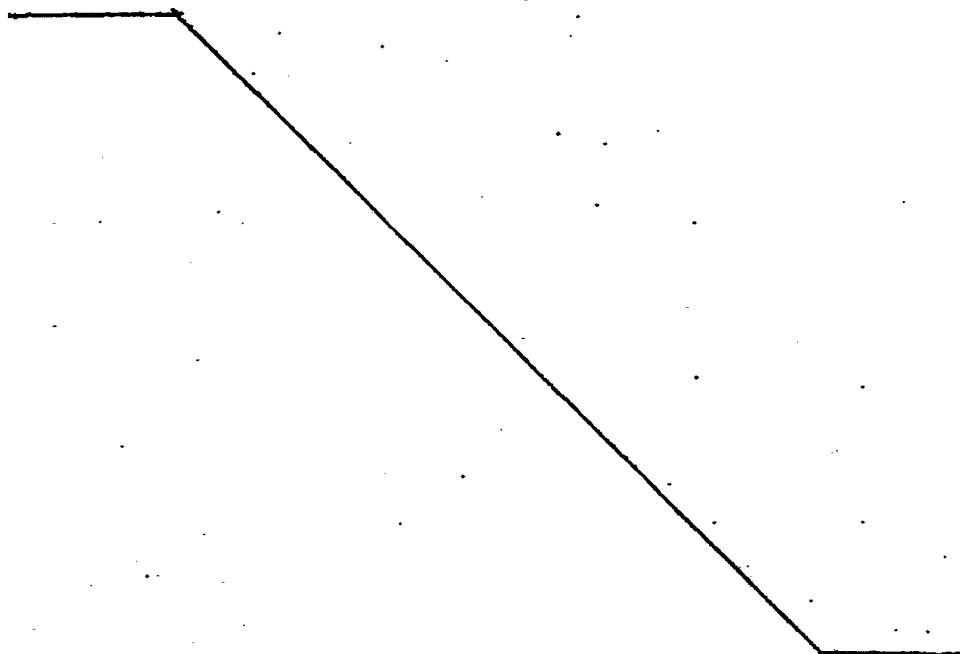
Se mezcla íntimamente la materia activa con las materias suplementarias en aparatos apropiados para ello y se muele. Se obtiene una pasta de la que, por dilución con agua, se preparan suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrado de emulsión

Para preparar un concentrado de emulsión al 25 % se mezclan entre sí:

5. 25 partes de 2-cloro-4-isopropilamino-6-(1',1'-dicloro-2'-metilciclopropil-2'-metilamino)-s-triacina,
- 5 partes de mezcla de nonilfenolpolioxiéterileno y dodecibencensulfonato cálcico,
10. 35 partes de 3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona y
- 35 partes de dimetilformamida.

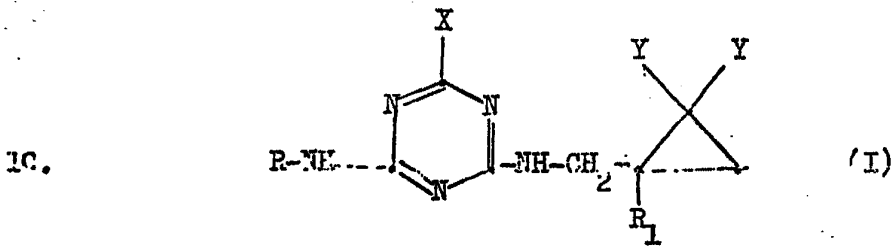
15. Este concentrado se puede diluir con agua para formar emulsiones de concentración apropiada. Tales emulsiones son aptas para combatir las malas hierbas en las plantaciones de cultivo, como el algodón, el maíz, etc.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos derivados de s-triacina de la fórmula general I



en la que

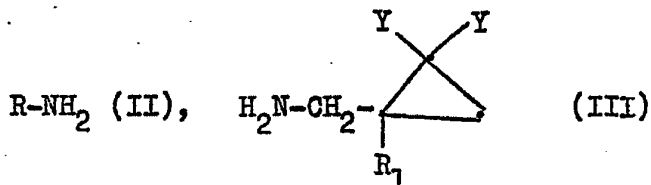
- 15. R significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, insustituido o sustituido por ciano, por hidroxilo, por alcoxilo de C₁-C₄, por ciclopropilo o por metilciclopropilo, o un radical



- 25. R₁ significa hidrógeno o metilo,
- X significa cloro, metoxilo, metiltio, azido o ciano e
- Y significa un átomo de halógeno

que constituyen la materia activa en la obtención de agentes herbicidas, especialmente indicados para combatir selectivamente las malas hierbas en los cultivos de arroz, caracterizado por hacerse reaccionar cloruro de triclanógeno, en una primera etapa, a temperatura de -30° a +10° C y en un disolvente o diluyente inerte, con la cantidad equimolar de una amina de la fórmula II o III

10.



donde

R, R₁ e Y tienen el mismo significado que para la fórmula I,

15. en presencia de la cantidad equimolar de un agente aceptor de ácido; y luego, en la segunda etapa, a temperatura de 0° a 40° C, en un disolvente o diluyente inerte y en presencia de la cantidad equimolar de un agente aceptor de ácido, con la cantidad equimolar
20. de otra amina de la fórmula II o III; y, en el caso de que X no signifique cloro, hacerse reaccionar a temperatura elevada con una sal, eventualmente preparada antes in situ, de metanol o metiltio, una acida o cianuro la 2-cloro-4,6-di-amino-s-triacina
25. obtenida, para obtener un compuesto en el que X es distinto de cloro.

2. Procedimiento para la preparación de compuestos derivados de s-triacina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 39 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 de Abril de 1978

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Jesus Picazo", is written over a horizontal line. The signature is somewhat stylized and partially obscured by the line.

Firmado: JESUS PICAZO