

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

NUMERO	89245
FECHA DE PRESENTACION	5 MAR. 1980

AI

**PATENTE DE INVENCION**

PRIORIDADES:		
NUMERO	FECHA	PAIS
P 29 08 963.2	7 de marzo de 1.979	Rep. Federal Alemana
P 29 08 964.3	7 de marzo de 1.979	Rep. Federal Alemana
P 29 38 384.4	22 de septiembre de 1.979	Rep. Federal Alemana

FECHA DE PUBLICIDAD	CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D 253/06, A01N 9/22	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
---------------------	---	-----------------------------------

TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 3-DIMETILAMINO-4-METIL-1,2,4-TRIAZIN-5(4H)-ONAS 6-SUSTITUIDAS, DE EFECTO HERBICIDA.

SOLICITANTE (S)  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

INVENTOR (ES)  
Karlfried Dickoré., Klaus Sasse., Ludwig Eue., Robert R. Schmidt

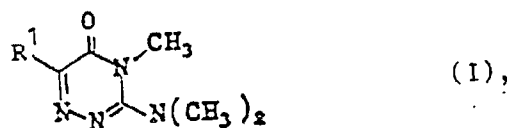
TITULAR (ES)

REPRESENTANTE  
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a nuevos derivados de triazinona 6-sustituidos, a su obtención y a su empleo como herbicidas.

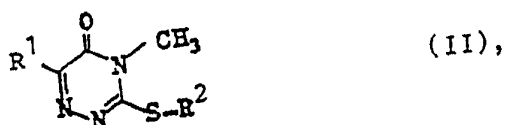
5 Ya es conocido que las 1,2,4-triazin-5-(4H)-onas se pueden emplear como medios para combatir las hierbas malas. Así se conocen, por ejemplo, que determinadas 4-alquil-6-fenil-1,2,4-triazin-5-(4H)-onas 3-amino-sustituidos, por ejemplo, la 3-N-morfolino-4-metil-5-fenil-1,2,4-triazin-5-(4H)-ona o la 3-amino-4-metil-6-fenil-1,2,4-triazin-5-(4H)-ona, se pueden utilizar como herbicidas (véase la publicación alemana DE-OS 16 70 912). La eficacia de estos preparados, en dosificaciones bajas, es sin embargo siempre suficiente.

15 Se han descubierto ahora las nuevas 3-dimetilamino-4-metil-1,2,4-triazin-5-(4H)-onas 6-sustituidas de fórmula



donde R<sup>1</sup> significa un grupo terc.-butilo, un grupo sec.-butilo o un grupo ciclohexilo.

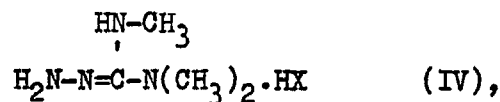
20 Las triazinonas de fórmula (I), se obtienen si (a) una 4-metil-3-alquiltio-(o 3-araquiltio)-triazin-5(4H)-ona de fórmula general



donde R<sup>1</sup> tiene el significado arriba indicado y  
R<sup>2</sup> significa alquilo o aralquilo, se hace reaccionar, en ca-  
so dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en pre-  
5       sencia de un ácido carboxílico alifático, con dimetilamina,  
o si  
(b) un ácido α-cetocarboxílico de fórmula



donde R<sup>1</sup> tiene el significado arriba indicado, se hace reac-  
10       cionar en solución acuosa con una sal de 3-amino-1,1,2-trime-  
tilguanidinium de fórmula



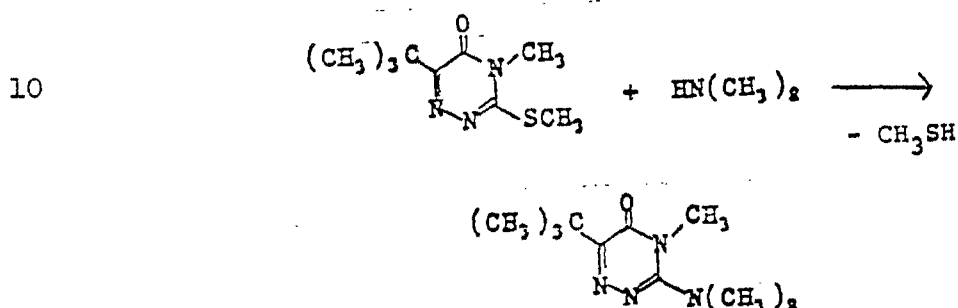
donde X significa Cl, Br o I.

15       Las nuevas triazinonas de fórmula (I) muestran  
fuertes propiedades herbicidas.

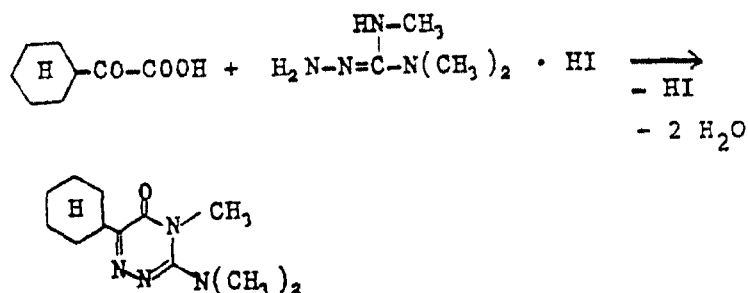
Sorprendentemente muestran los nuevos derivados de

triazinona según la presente invención un efecto herbicida considerablemente superior que las 4-alkil-6-fenil-1,2,4-triazin-5-(4H)-ona 3-amino-sustituida conocidas por el actual estado de la técnica.

5 Empleado, por ejemplo, 6-terc.-butil-4-metil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona y dimetilamina como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción según el procedimiento (a) mediante el siguiente esquema de fórmulas:



15 Empleado ácido ciclohexil-glioxílico y, por ejemplo, hidrioduro de 3-amino-1,1,2-trimetil-guanidinium como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción según el procedimiento (b) mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Los productos de partida utilizables según la presente invención son en su mayor parte conocidos. Así se obtiene, por ejemplo, la 6-terc.-butil-4-metil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona (IIa), utilizables para el procedimiento (a) en un rendimiento del 11 % mediante N-metilación de 6-terc.-butil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona (véase Z. Naturf. 31 B, 1122 - 1126 (1976)). Más ventajoso es, sin embargo, preparar este compuesto por S-metilación de 6-terc.-butil-4-metil-5-oxo-3-tioxo-tetrahidro-1,2,4 (2H,4H)-triazina (V) (véase ejemplos de obtención).

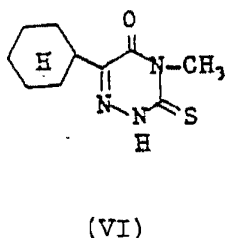
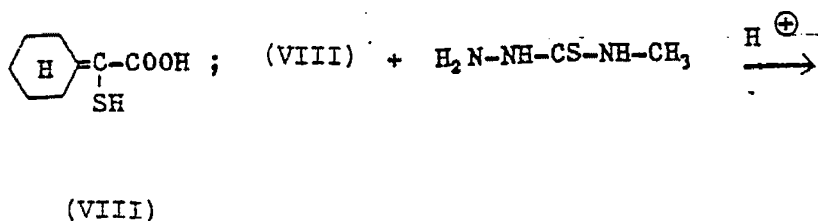
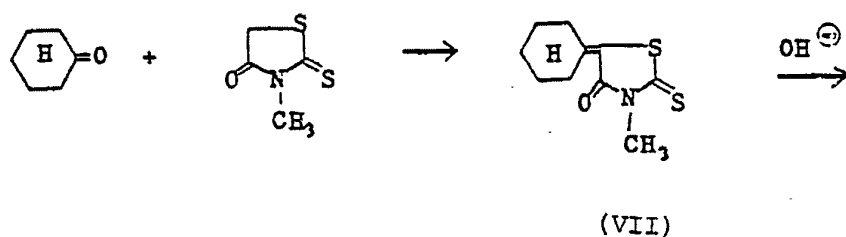
La 6-ciclohexil-4-metil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona (IIc), utilizables para el procedimiento (a) se conoce por la publicación alemana DE-OS 16 70 912. Este compuesto se obtiene por S-metilación de 6-ciclohexil-4-metil-5-oxo-3-tioxo-tetrahidro-1,2,4-(2H,4H)-triazina (VI).

En forma análoga se puede obtener la 6-sec.-butil-4-metil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona (IIb) hasta ahora no conocida (véase los ejemplos de obtención).

En forma similar se puede sintetizar también otras 6-terc.-butil-, 6-sec.-butil- o bien 6-ciclohexil-3-alquiltio- o 3-aralquiltio-triazinonas, por ejemplo, las correspondientes 3-etil-tio-, 3-propiltio-, 3-benciltio- o 3-(4-clorobencitio)-triazonas, que son adecuadas en igual forma como producto de partida para el procedimiento (a).

Un procedimiento industrialmente realizable para la

obtención de (VI) se basa en la condensación de ciclohexanona con N-metilrodanina a la ciclohexiliden-N-metilrodanina (VII), que se hidroliza alcalinamente al ácido 2-mercapto-2-ciclohexiliden acético (VIII). Su condensación con 4-metil-tiosemicarbazida suministra (VI) (véasen los ejemplos de obtención).



cido. La obtención industrial de este compuesto se puede efectuar, por ejemplo, según el procedimiento indicado en la publicación alemana DE-OS 26 48 300.

5 El ácido 3-metil-2-oxo-valeriánico (IIIb) es asimismo conocido (véase Monatshefte f. Chemie 26, 483-495 (1905); Beilsteins Handbuch der Organ. Chemie, 4. edición (1921), tomo 3, página 690).

10 El ácido ciclohexil-glioxílico (IIIc) es asimismo conocido. La obtención de este compuesto se logra, por ejemplo, según el procedimiento indicado en Liebigs Ann. Chem. 526, 47 - 58 (1936).

15 El hidrioduro de 3-amino-1,1,2-trimetil-guanidinium (IV, X=I) se puede obtener asimismo según un procedimiento conocido por la literatura (véase J. Org. Chem. 19, 1807-1817 (1954)). El hidrocioruro correspondiente (IV, X=Cl) e hidrobromuro (IV, X=Br) se pueden obtener en forma análoga.

20 En el procedimiento (a) entran en consideración como diluyente todos los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran los hidrocarburos, tales como tolueno, xileno; los hidrocarburos clorados tales como clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno; los éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano; los alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol; las amidas, tales como N,N-dimetilformamida, tetrametilúrea o los sulfóxidos, tales como  
25 sulfóxidos dimetílico. Preferentemente se emplea el isopropa-

nol para la reacción.

Las temperaturas de reacción se pueden variar en el procedimiento (a) dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja a temperaturas entre unos 20 y unos 170°C, preferentemente entre 60 y 90°C.

La reacción se puede realizar sin presión así como a presiones más elevadas.

Una forma de realización especialmente ventajosa del procedimiento (a) consiste en trabajar en presencia de como mínimo la cantidad equimolar de un ácido carboxílico alifático inferior. Convenientemente se emplea para ésto el ácido acético. Este procedimiento permite trabajar con un exceso de dimetilamina relativamente reducido. En esta forma de realización se puede elevar la velocidad de reacción mediante la adición de una cantidad catalítica de un ácido sulfónico orgánico. Preferentemente se emplea para ello ácido p-tolueno-sulfónico.

En la realización del procedimiento (a) según la presente invención se emplean, según esta variante de procedimiento preferente, por 1 mol de la 3-alquiltio- o bien 3-aralquiltio-triazinona de fórmula (II) convenientemente 1 hasta 2 moles de un ácido carboxílico alifático inferior, 0,01 hasta 0,05 moles de un ácido sulfónico orgánico y 1 hasta 2 moles de dimetilamina, se calienta hasta terminar la disociación de mercaptano y a continuación se elabora. Esto se puede

realizar, por ejemplo, evaporando, agitando el residuo con ácido mineral acuoso en exceso y separando las impurezas sin disolver. Mediante la adición de una cantidad en exceso de una base, por ejemplo, amoniaco, se obtiene el producto de reacción en alta pureza.

5

El procedimiento (b) se realiza en solución acuosa. Convenientemente se presenta la sal sódica del ácido  $\alpha$ -cetocarboxílico (III) en solución acuosa y después de agregar la sal de 3-amino-1,1,2-trimetilguanidinium (IV) se libera el ácido (III) mediante adición de ácido mineral, por ejemplo, ácido clorhídrico.

10

Las temperaturas de reacción pueden asimismo variar dentro de un amplio margen en el procedimiento (b). Por lo general se trabaja a temperatura entre unos 50 y unos 100°C, preferentemente entre 65 y 90°C.

15

El procedimiento (b) se realiza generalmente a presión normal.

En la realización del procedimiento (b) se emplean por 1 mol de una solución acuosa de la sal sódica del ácido  $\alpha$ -cetocarboxílico (III) 1 hasta 1,1 moles de una sal de 3-amino-1,1,2-trimetil-guanidinium (IV) y se calienta, después de la adición del ácido mineral, por ejemplo, ácido clorhídrico, hasta terminar la reacción. La elaboración se realiza entonces en igual forma a como se ha indicado para el procedimiento (a).

20

25

Las sustancias activas de la presente invención influencian el crecimiento de las plantas y, por lo tanto, se pueden emplear como defoliantes, desecantes, agentes para matar las hierbas malas, agentes inhibidores de la germinación y, especialmente, como agente para la destrucción de las hierbas malas. Bajo hierbas malas, en el más amplio sentido, se han de entender todas las plantas que crecen en lugares donde son indeseadas. El hecho de que las sustancias de la presente invención actúen como herbicidas totales o selectivos depende esencialmente de la cantidad empleada.

Las sustancias activas de la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, en las plantas siguientes:  
Hierbas malas dicotiledóneas de las clases: Sinapis, Lepidium, Galium Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Geleopsis, Papaver, Centaurea.

Cultivos de dicotiledóneas de las clases: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Hierbas malas monocotiledóneas de las clases: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine,

Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monocharia, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

5 Cultivos de monocotiledóneas de las clases: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

10 El empleo de las sustancias activas según la presente invención no está sin embargo limitado en forma alguna a estas clases, sino que se extiende en igual forma también sobre otras plantas.

15 Los compuestos son adecuados, en dependencia de la concentración, para combatir totalmente las hierbas malas, por ejemplo, en instalaciones industriales y viarias y en caminos y plazas con y sin crecimiento de árboles. Asimismo se pueden emplear los compuestos para combatir las hierbas malas en cultivos permanentes, por ejemplo, en instalaciones forestales, de árboles de adorno, de árboles frutales, viñedos, árboles cítricos, nogales, de plátanos, de café, de té, 20 de goma, de palmas de aceite, de cacao, de frutos de vallas y de lúpulo y para combatir las hierbas malas en forma selectiva en los cultivos mono-anales.

25 Las sustancias activas de la presente invención muestran especialmente además de un efecto muy bueno contra hierbas, también un amplio efecto herbicida en las hierbas

malas de hoja ancha, especialmente también contra las clases Galium. Se puede realizar un empleo selectivo de las sustancias activas según la presente invención, preferentemente en maíz, cacahuetes, plantaciones de soja, algodón, arroz y otras clases de cereales.

5

Las sustancias activas se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos para las semillas, materiales naturales y sintéticos impregnados con la sustancia activa, encapsulamientos finísimos en materiales polímeros.

10

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, esto es, con disolventes líquidos, gases licuificados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o dispersantes, y/o agentes espumantes. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los cloro-

15

20

25

bencenos, cloroetilenos o cloruro metilénico, los hidrocarburo alifáticos, tales como ciclohexano, o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la acetona, metiletilcetona, metilsobutylcetona o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetílico, así como el agua.

Como excipientes sólidos entran en consideración:

10 los minerales naturales molturados, tales como caolinás, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmotillonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes sólidos para granulados: minerales

15 naturales rotos y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como agentes

20 de emulsión y/o generadores de espuma: los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácido graso, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicol-éter, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como agentes

25 de dispersión: por ejemplo, lignina, lixiviaciones sulfí-

licas y celulosa metilica.

5 En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetilica, polimeros naturales y sinteticos pulverulentos, granulados o en forma de latex, tales como goma arábica, alcohol polivinilico, acetato de polivinilo.

10 Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorganicos, por ejemplo, oxido de hierro, oxido de titanio, azul ferrocianico y colorantes organicos, tales como colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianinicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobalto, molibdeno y zinc.

15 Las formulaciones contiene por lo general entre un 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90 %.

20 Las sustancias activas segun la presente invencion se pueden emplear como tales o en forma de sus formulaciones tambien en mezcla con herbicidas conocidos para combatir las hierbas malas, siendo posible una formulacion terminada o una mezcla en tanque. Tambien es posible una mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fugicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras contra la ingestion por pajaros, sustancias de crecimiento, nutrientes de las plantas y medios mejoradores de la estructura del terreno.

25

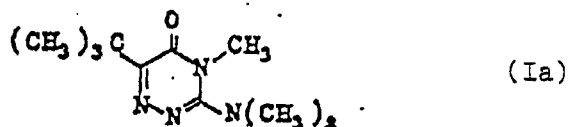
Las sustancias activas se pueden emplear como ta-  
les, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplica-  
ción preparadas de éstas mediante ulterior diluición, tales  
como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y  
5 granulados listos para su utilización. La aplicación se rea-  
liza en la forma usual, por ejemplo, por riego, inyección,  
pulverización, esparción o espolvoreo.

Las sustancias activas de la presente invención se  
pueden aplicar tanto antes como después de brotar la planta.  
10 La aplicación se efectúa preferentemente antes de brotar la  
planta, ésto es por el procedimiento de previo-emergence.  
También se pueden incorporar en el terreno antes de la siem-  
bra.

La cantidad de sustancia activa empleada puede os-  
15 cilar entre amplios márgenes. Depende esencialmente de la  
clase del efecto deseado. Por lo general se encuentran las  
cantidades de aplicación entre 0,1 y 10 kg de sustancia ac-  
tiva por ha, preferentemente entre 0,1 y 5 kg/ha.

Ejemplos de obtención

20 A) 6-terc.-butil-3-dimetilamino-4-metil-1,2,4-triazin-5(4H)-  
ona (Ia) - según el procedimiento (a)



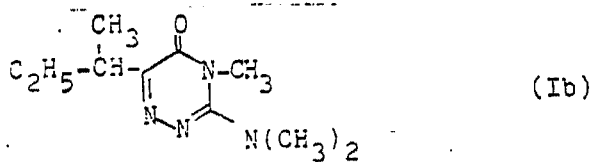
1850 g de ácido acético y 125 g de p-toluenesulfó-

nico se introducen en 15 litros de isopropanol. Bajo enfriamiento se introducen 1.800 g de dimetilamina, se agregan entonces 5.250 g (24,65 moles) de 6-terc.-butil-4-metil-3-metil-tio-1,2,4-triazin-5-(4H)-ona y se calienta bajo reflujo hasta terminar el desarrollo de metilmercaptano-. Después se separa por destilación la cantidad principal de disolvente a una temperatura interior de 80 - 90°C conduciendo nitrógeno a través.

El residuo oleñoso se agita a 0 - 5°C con 25 litros de un ácido clorhídrico al 5 % y 2 litros de cloroformo. La fase orgánica se separa y se desecha. A la fase acuosa se le agregan bajo enfriamiento 3 litros de solución de amoníaco al 25 % precipitándose en forma cristalina el producto de reacción. Se separa por succión a 0°C, se lava con poca agua de hielo y se seca a 50°C.

Se obtienen 4.438 g (86 % de la teoría) del compuesto (Ia) arriba indicado del punto de fusión 89-91°C. La pureza determinada por cromatografía de gas se encuentra por encima de un 99 %. El compuesto se puede destilar: p.eb. 115°C/0,03 mbar.

B) 6-sec.-butil-3-dimetilamino-4-metil-1,2,4-triazin-5(4H)-ona (Ib) - según el procedimiento (a)



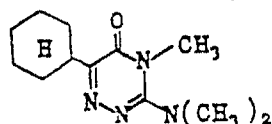
1.065 g (5 moles) de 6-sec.-butil-4-metil-3-metil-  
tio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona, 375 g de ácido acético y 25 g  
de ácido p-toluenosulfónico se introducen en 3 litros de  
isopropanol. Sin enfriarse se introducen 360 g (8 moles) de  
5 dimetilamina, se hierve bajo 6 horas bajo reflujo y después  
se introduce en la mezcla hirviendo, en el transcurso de 6  
horas, nuevamente 225 g (5 moles) de dimetilamina.

A 90 - 100°C se separa por destilación la cantidad  
principal del disolvente conduciendo nitrógeno a través pri-  
10 meramente a presión normal; después se retiran a menos 20  
mbar y una temperatura del baño de 100°C las cantidades resi-  
duales del disolvente.

El residuo oleinoso se agita a 0 - 5°C con 6 li-  
tros de agua de hielo y 460 cc de ácido clorhídrico al 37 %,   
15 se agregan 400 cc de cloroformo y después de agitar brevemen-  
te se separan las fases. La fase orgánica se desecha, a la  
fase acuosa se le agrega a 10 - 20°C, bajo agitación, 2 li-  
tros de solución al 25 % de amoníaco y el aceite precipita-  
do se recoge en 400 cc de cloroformo, las fases se separan,  
20 la fase acuosa se agita de nuevo con 400 cc de cloroformo y  
el residuo de evaporación de las soluciones de cloroformo  
reunidas se destilan en alto vacío. Se obtienen 892 g (85 %  
de la teoría) del compuesto (Ib) arriba indicado del p.eb.  
131°C/0,15 mbar y con el índice de refracción  $n_D^{20} = 1,5325$ .

25 La pureza determinada por cromatografía de gas  
asciende a un 99 %.

C) 6-ciclohexil-3-dimetilamino-4-metil-1,2,4-triazin-5(4H)-ona (Ic) - según el procedimiento (a)



(Ic)

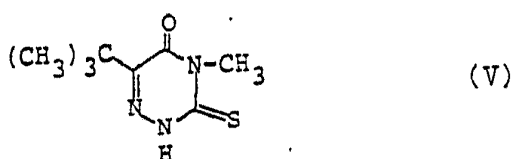
5 1.850 g de ácido acético y 125g de p-toluenosulfónico se introducen en 15 litros de isopropanol. Bajo enfriamiento se introducen 1.800 g de dimetilamina, se agregan entonces 5.850 g (24,48 moles) de 6-ciclohexil-4-metil-3-metil-1,2,4-triazin-5(4H)-ona y se calienta bajo reflujo hasta  
10 terminar el desarrollo del metilmercaptano. Después se separa por destilación la cantidad principal del disolvente a una temperatura interior de 80 - 90°C conduciendo nitrógeno a través.

El residuo oleaginoso se agita a 0 - 5°C con 25 litros de un ácido clorhídrico al 5 % y 2 litros de cloroformo.  
15 La fase orgánica se separa y se desecha. A la fase acuosa se le agregan, bajo enfriamiento, 3 litros de solución al 25 % de amoníaco con lo que el producto de reacción se precipita en forma cristalina. Se separa por succión a 0°C, se lava con poca agua de hielo y se seca a 50°C.

20 Se obtienen 4.740 g (82 % de la teoría) del compuesto (Ic) arriba indicado del p.eb. 104 - 106°C.

D) Productos de partida

- a) 6-terc.-butil-4-metil-5-oxo-3-tioxo-tetrahidro-1,2,4-  
(2H,4H)-triazina (V)



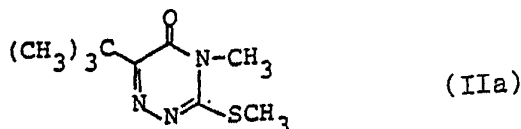
5

4.725 g (45 moles) de 4-metil-tiosemicarbazida se disuelven en 25 litros de agua y 6 litros de ácido clorhídrico al 35 %, bajo agitación se agregan 92 litros de una solución acuosa de la sal sódica del ácido 3,3-dimetil-2-oxo-butírico que contiene 46 moles, y se hierve durante 10 horas

10

bajo reflujo. Se separa por succión a 50°C, se lava con agua y se seca a 80°C. Se obtienen 7.340 g (82 % de la teoría) del compuesto (V) del p.f. 214°C.

- b) 6-terc.-butil-4-metil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5-(4H)-  
ona (IIa)



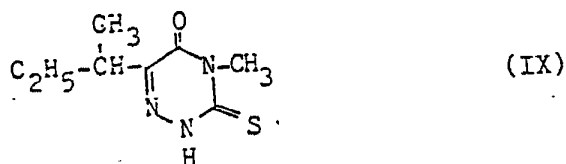
15

A una solución de 1.145 g de NaOH en 57 litros de

agua se agregan 30 cc de 3-bencil-4-hidroxi-bifenil-poligli-  
coléter, como emulsionante, así como 5.690 g (28,6 moles) de  
6-terc.-butil-4-metil-5-oxo-3-tioxo-tetrahidro-1,2,4(2H,4H)-  
5 triazina. Se gotean 4.302 g (30,3 moles) de yoduro metílico  
( o bién se introducen 2.900 g de bromuro metílico) y se si-  
gue agitando hasta terminar la reacción débilmente exotérmi-  
ca y haya alcanzado un valor pH de 7 - 8. Después de separar  
por succión, lavar con agua y secar a 50°C se obtienen 5.810  
10 g (95 % de la teoría) del compuesto (IIa) del punto de fusión  
90 - 100°C. El producto en bruto está lo suficientemente pu-  
ro para la ulterior reacción. Una muestra recristalizada en  
metanol o éter de petróleo funde a 104-105°C.

C) 6-sec.-butil-4-metil-5-oxo-3-tioxo-tetrahidro-1,2,4(2H,  
4H)-triazina (IX)

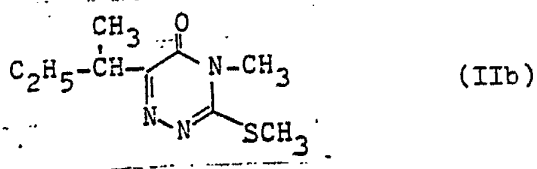
15



525 g (5 moles) de 4-metil-tiosemicarbazida se di-  
suelven en 2 litros de agua y 600 cc de ácido clorhídrico al  
37 % y a 95 - 100°C se agrega rápidamente una solución de  
760 g (5 moles) de la sal sódica de ácido 3-metil-2-oxo-vale-

riánico en 1,5 litros de agua. Se hierve durante 10 horas bajo reflujo, se deja enfriar bajo agitación, se separa por succión y se lava con 2 litros de agua. El producto en bruto húmedo se agita entonces con 1 litro de metanol a -20°C, a  
5 -20°C se separa por succión se lava con metanol a -70°C. Después de secar a 80°C se obtienen 697 g (70 % de de la teoría) del compuesto (IX) del p.f. 117 - 119°C. Una muestra recristalizada en metanol funde a la misma temperatura.

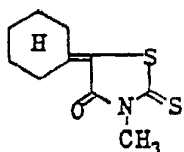
10 d) 6-sec.-butil-4-metil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona (IIb)



15 A una solución de 202 g de NaOH en 5 litros de agua se agregan 1 cc de 3-bencil-4-hidroxi-bifenil-poliglicoléter, como emulsionante, así como 995 g (5 moles) de 6-sec.-butil-4-metil-5-oxo-3-tioxo-tetrahidro-1,2,4 (2H,4H)-triazina (IX). Gota a gota se agregan 724 g (5,1 moles) de ioduro metílico y se sigue agitando hasta terminar la reacción débilmente exotérmica y alcanzar un valor pH de 7 - 8. Después de separar por succión, lavar con agua y secar a 30°C en vacío se

obtienen 907 g (85 % de la teoría) del compuesto (IIb) del punto de fusión 45 - 50°C. El producto en bruto es lo suficientemente puro para la ulterior reacción. Una muestra recristalizada en pentano funde a 54 - 55°C.

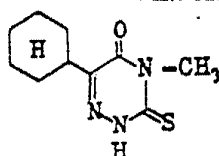
5 e) ciclohexiliden-N-metil-rodanina (VII)



(VII)

4.807 g (32,7 moles) de N-metilrodanina se suspenden en 19,6 litros de metanol, se agregan 6.420 g (65,4 moles) de ciclohexanona y se calienta bajo agitación a 50°C. Sin ulterior calentamiento se gotean entonces 570 g (6,54 moles) de morfolina con lo que el producto de partida se disuelve y se desarrolla una reacción exotérmica. Después de breve tiempo comienza a precipitarse (VII) en cristales amarillos. Terminada la reacción exotérmica se hierve aún durante 1 hora bajo reflujo, se separa por succión a 20°C y se lava varias veces con metanol. Se obtienen 7.190 g (97 % de la teoría) del compuesto (VII) del p.f. 111-113°C.

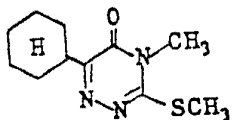
f) 6-ciclohexil-4-metil-5-oxo-3-tioxo-tetrahidro-1,2,4(2H,4H)-triazina (VI)



(VI)

5 7.180 g (31,6 moles) de ciclohexiliden-N-metil-ro-  
danina se suspenden en una solución de 6.326 g de hidróxido  
sódico en 60 litros de agua y se agita durante 10 horas a 60°C.  
Después de este periodo de tiempo está casi todo disuelto. Los  
restos sin disolver se retiran mediante agitación con 2 litros  
de cloroformo. Después de separar la fase orgánica se intro-  
duce en la solución acuosa de la sal sódica del ácido 2-mer-  
10 capto-2-ciclohexiliden-acético (VIII), así obtenida, 3.320 g  
(31,6 moles) de 4-metil-tiosemicarbazida, se calienta a 80°C  
y se gotean 19,0 litros de ácido clorhídrico al 32%. Bajo de-  
sarrollo de H<sub>2</sub>S se realiza la condensación a (VI). El produc-  
15 to de reacción se separa por succión a 60°C, se lava varias  
veces con agua y después de secar a 80°C se obtienen 5.830 g  
(82 % de la teoría) del compuesto arriba mencionado del p.f.  
173-176°C. Una muestra recristalizada en clorobenceno funde a  
186°C.

g) 6-ciclohexil-4-metil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-  
ona (IIc)



(IIc)

5 A una solución de 1.033 g de NaOH en 52 litros de  
agua se agregan 30 cc de 3-bencil-4-hidroxi-bifenil-poligli-  
coléter como emulsionante, así como 5.805 g (25,8 moles) de  
6-ciclohexil-4-metil-5-oxo-3-tioxo-tetrahidro-1,2,4(2H,4E)-  
triazina. Se gotean 3.881 g (27,3 moles) de ioduro metílico  
10 (o bién se introducen 2.620 g de bromuro metílico) y se si-  
gue agitando hasta terminar la reacción débilmente exotérmica  
y alcanzar un valor pH de 7 - 8. Después de separar por suc-  
ción, lavar con agua y secar a 50°C se obtienen 5.860 g (95%  
de la teoría) del compuesto (IIc) del p.f. 84 - 88°C. El pro-  
ducto en bruto está lo suficientemente puro para la ulterior  
15 reacción. Una muestra recristalizada en metanol o éter de pe-  
tróleo funde a 90°C.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo A

Ensayo pre-emergence.

20 Disolvente: 5 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla una parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Semillas de las plantas de ensayo se siembran en terreno normal y después de 24 horas se riega con el preparado de sustancia activa. Aquí se mantiene convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de área. La concentración de sustancia activa en el preparado no tiene aquí importancia, lo decisivo es solo la cantidad de aplicación de sustancia activa por unidad de área. Después de tres semanas se evalúa el grado de daños en las plantas en porcentos de daños en comparación con el desarrollo del control sin tratar.

Significan:

0 % = ningún efecto (igual que el control sin tratar).

100 % = destrucción total.

En este ensayo muestran las sustancias activas de la presente invención (Ia), (Ib) y (Ic) un efecto excelente.

#### Ejemplo B

Ensayo post-emergence.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla una parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Con el preparado de sustancia activa se pulverizan plantas de ensayo que tienen una altura de 5-15 cm de manera que se aplique en cada caso la cantidad de sustancia activa deseada por unidad de superficie. La concentración del líquido pulverizable se selecciona de manera que en 2000 litros de agua/ha se aplique la cantidad de sustancia activa en cada caso deseada. Después de tres semanas se evalúa el grado de daños en las plantas en porcentos de daños en comparación con el desarrollo del control sin tratar.

Significan:

0 % = ningún efecto (igual que el control sin tratar).

100 % = destrucción total.

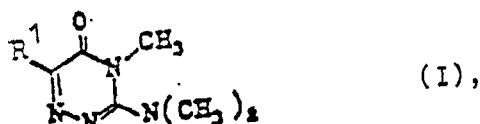
También en este ensayo muestran las sustancias activas de la presente invención (Ia), (Ib) y (Ic) un efecto excelente.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

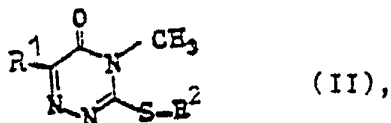
1.- Procedimiento para la obtención de 3-dimetilamino-4-metil-1,2,4-triazil 5(4H)-onas 6-sustituidas de efecto herbicida de fórmula:

5



donde R<sup>1</sup> significa un grupo terc.-butilo, un grupo sec.-butilo o un grupo ciclohexilo, caracterizado porque (a) una 4-metil-3-alquiltio-(o 3-aralquiltio)-triazin-5-(4H)-ona de fórmula general

10



donde R<sup>1</sup> tiene el significado arriba indicado y R<sup>2</sup> significa alquilo o aralquilo, en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un ácido carboxílico alifático inferior, se hace reaccionar con dimetilamina..

15

2.- Procedimiento para la obtención de 3-dimetilamino-4-metil-1,2,4-triazil 5 (4H)-onas-6-sustituidas de efecto herbicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

31 MAR. 1980

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GONZALEZ AGUIRRE Y POMBAL  
p. p. Firmado: J. Sánchez Díaz