

LILLY CL: 207D/A01N



NUMERO 417.933

417933

Como divisional de la solicitud de Patente No. 390.282, del 16-4-71.

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: LILLY INDUSTRIES LIMITED.

RESIDENCIA: Henrietta House, Henrietta Place,
LONDON W. 1, Inglaterra.

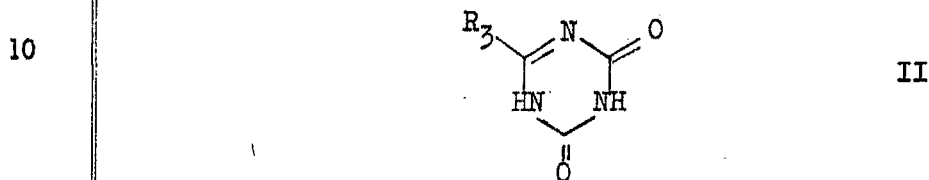
ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE DIHALO-S-TRIAZINAS.

Prioridad: Patentes británicas n.º 18569/70 del 17-4-70 y
30883/70 25-6-70

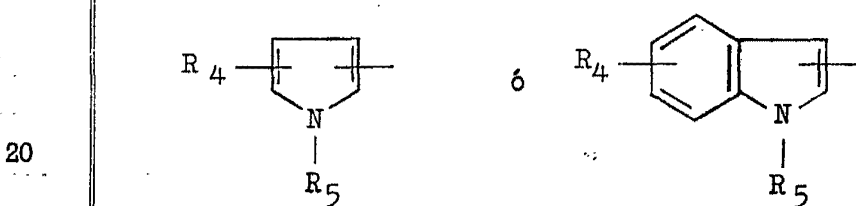


417933

1 amino o halógeno; o (d) un grupo pirrolilo o indolilo, op-
 cionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno mediante un
 grupo alquilo inferior, alqueno inferior, hidroxialquilo
 inferior, carboxialquilo inferior o feniloalquilo inferior
 5 y sustituido opcionalmente en uno o más átomos de carbono en
 el anillo mediante un grupo alquilo inferior, alcoxi infe-
 rior, acilo inferior, fenilo, nitro, amino o halógeno, carac-
 terizado porque se halogena un compuesto de la fórmula:



Los compuestos del grupo (d) forman una parte es-
 pecialmente valiosa de esta invención, en vista de su amplio
 15 espectro de actividad, en particular los compuestos de la -
 fórmula I, en donde R₃ tiene la estructura:



25 en donde R₄ es hidrógeno, metilo, metoxi, acetilo, nitro,
 amino, cloro o bromo y R₅ es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 áto-
 mos de carbono, vinilo, hidroxietilo, carboxietilo, bencilo
 o fenetilo.

30 Los compuestos de la fórmula II pueden ser prepa-
 rados haciendo reaccionar un derivado ácido apropiado del -
 compuesto heteroaromático de la fórmula R-H con una biguani-
 da para formar la guanamina correspondiente que se hidroliza
 por medio de un ácido para producir el compuesto dioxo. Al-



417933

1 ternativamente, el compuesto dioxo puede obtenerse ciclizan-
do bajo la influencia de un álcali la biureta de acilo apro-
piada de la fórmula $RCONHCONHCONH_2$, obteniéndose ésta ya -
sea por acilación directa de la biureta o por reacción de
5 un cloruro de ácido de la fórmula $RCOCl$ con dicianodiamida
seguida por hidrólisis ácida de la acil cianoguanidina re-
sultante. Los agentes halogenantes adecuados para usarse en
la halogenación del compuesto dioxo incluyen pentacloruro
de fósforo, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, -
10 bromo, cloruro de fosforilo, bromuro de fosfonilo, triyodu-
ro de fósforo y sus mezclas adecuadas.

Cuando se requiere en el método arriba descrito
un grupo heteroaromático sustituido con nitro, puede obtener-
se mediante nitración directa de la dihalógeno-2-triazina -
15 correspondiente. En algunos casos, la nitración puede provo-
car la hidrólisis a los compuestos dioxo correspondientes, -
pero como se apreciará de la descripción anterior, estos -
pueden volverse a halogenar fácilmente. También será apa-
rente que esta hidrólisis y la rehalogenación proporcionan
20 un método sencillo para convertir un halógeno a otro. Así
como por ejemplo, una dicloro-s-triazina puede ser hidroliz-
ada y luego bromada, usando, por ejemplo, una mezcla de -
tribromuro de fósforo y bromo para dar la dibromo-s-triazi-
na correspondiente.

25 Compuestos ejemplares que pueden ser preparados
mediante los métodos anteriores y que son utilizados como -
pesticidas de acuerdo con la presente invención son:

2-(1^o-fenilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina

2-(5'-nitropirrol-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina

30 2-(1'-etilpirrol-2'-il)-4,6-dibromo-2-triazina



417933

- 1 2-(5'-metoxipirrol-2'-il)-4,6-dibromo-s-triazina
- 2-(pirrol-2'-il)-4,6-dicloro-2-triazina
- 2-(4-nitro-5-etiltien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(5'-bromotien-2'-il)-4,6-dicloro-2-triazina
- 5 2-(3'-metilbenzo[b] tien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(1',3'-dimetilpirrol-2'-il)-3,6-dicloro-s-triazina
- 2-(5'-nitroindol-2'-il)-4,6-dibromo-s-triazina
- 2-(benzo[b] tien-2'-il)-4,6-dibromo-s-triazina
- 2-(5'-acetiltien-2'-il)-4,6-dibromo-s-triazina
- 10 2-(benzo[b] tien-3'-il)-4,6-dibromo-s-triazina
- 2-(3'-metiltien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(indol-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(benzo[b] fur-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(5'-nitrofur-2'-il)-4,6-dibromo-s-triazina
- 15 2-(1'-alilpirrol-2'-il)-4,6-dibromo-s-triazina
- 2-(5'-cloropirrol-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(1'-metil-5'-nitropirrol-2'-il)-4,6-dibromo-s-triazina
- 2-(5'-nitrotien-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(5'-cloroindol-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 20 2-(5'-etilbenzo[b] tien-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(benzo[b] fur-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(1'-bencilindol-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(5',6'-dimetilbenzo[b] fur-2'-il)-4,6 -dicloro-s-triazina
- 2-(5'-nitrobenzo[b] tien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 25 2- 5'-(2"-clorotien-4"-il)-tien-2'-il]-4,6-dibromo-s-triazina
- 2-(1'-fenilindol-3'-il)-4,6-dibromo-s-triazina
- 2-(1'-feniletilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(1'-n-butylpirrol-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 2-(4'-bromotien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
- 30 2-(5'acetilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina



- 1 2-(1'-metilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
2-(pirrol-3'-il)-4,6-dibromo-s-triazina
2-(1'-fenilindol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
2-(1'-t-butilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
5 2-(1'-vinilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
2-(1'-isopropil-5'-nitropirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina
2-(1'-beta-hidroxietilpirrol-3'-il)-4,6-dibromo-s-triazina
2-(1'-carboximetilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina

10 Los compuestos de la fórmula I, como se señaló anteriormente, se ha encontrado que son pesticidas útiles. En particular, los compuestos de la presente invención tienen actividad contra diversos hongos fitopatogénicos, tales como Alternaria tenuis, Botrytis cinerea, B. viticela, Colletotrichum atramentarium, C. coffeanum, C. lagenarium, Penicillium expansum, Peronespera sp., Piricularia oryzae, Phytophthora infestans, Uromyces appendiculatus y Venturia sp. Los compuestos también son activos para el control del virus del mosaico enano del maíz, el virus del mosaico del frijol, el añublo bacteriano, agostamiento bacteriano, rozadura de corona, al mismo tiempo que han mostrado ser útiles como insecticidas, en particular, dando buen control de contacto del Acaro de Doble Mancha.

25 La acción fungicida de las di-halógeno-s-triazinas de la presente invención puede demostrarse mediante referencia a los resultados de pruebas señalados en el Cuadro I que sigue, obteniéndose estos resultados con los compuestos representativos de la invención en pruebas de fungicida foliar corrientes. Como se muestra, los compuestos exhiben una actividad fungicida significativa contra las enfermedades añublo tardío del tomate, antracnosa del pepino, -
30

417933



1 tizón del arroz, manchas de hojas Helminthosporum de la ce-
bada y el moho gris de las viñas.

5 Los procedimientos de ensayo usados son descritos
en los siguientes párrafos. En cada prueba, se formuló el -
compuesto como una emulsión o solución a una concentración
de 400 p.p.m. y se aplicó como rocío.

10 Tizón del arroz. La emulsión acuosa del compues-
to de prueba se aplicó a todas las superficies de hoja de -
planta de arroz de 14 días de edad, de la variedad NATO y -
se dejó secar. Luego se inoculó el follaje con una suspensión
acuosa de conidias (Piricularia oryzae, cepa N-1) por medio
de un rociador. Se colocaron las plantas tratadas en una cá-
mara húmeda a 18.3º C. durante 40 horas antes de regresarse
al invernadero. Ocho días después, se observó los síntomas
15 de la enfermedad del tizón y se comparó con las plantas de
control.

20 Antracnosa del Pepino. La emulsión acuosa del com-
puesto de prueba se roció sobre todas las superficies de ho-
ja de plantas de pepino de 15 días de edad (variedad Verde
Prolífica) y se dejó secar. Luego se inoculó el follaje con
una suspensión en agua de conidias (Collectotrichum lagen-
arium) por medio de un rociador.

25 Después de inoculación, se colocaron las plantas
tratadas en una cámara húmeda mantenida a 23.8º C. durante
40 horas, después de lo cual se regresaron las plantas al -
invernadero. Al décimo día después del tratamiento y de la
inoculación, se observó los síntomas de la enfermedad y se
registró y comparó con las plantas de control.

30 Añublo tardío del Tomate. La emulsión acuosa del
compuesto de prueba se atomizó sobre todas las superficies



417933

1 de hoja de plantas de tomate de 28 días de edad, de la va-
riedad Bonnie Best y se dejó secar. Luego se inocularon las
plantas con una suspensión en agua de propagules fungales
(Phytophthora infestans) por medio de un atomizador, Se co-
5 locaron las plantas en una cámara húmeda mantenida a una -
temperatura de 18,3^o C. durante 24 horas, después de lo cual
fueron regresadas al invernadero. Tres días después, se ob-
servaron los síntomas de la enfermedad del añublo tardío y
se registró y se comparó con las plantas de control.

10 Mancha de Hoja Helminthosporum de la cebada. La
emulsión acuosa del compuesto de prueba fue rociado sobre
sementeras de cebada de seis días de edad, de alrededor de
10,16 a 12,7 centímetros de alto, de la variedad Larker y se
dejó secar. Luego se inocularon las plantas en una suspen-
15 sión acuosa de esporas de Helminthosporum sativum y se co-
locaron en una cámara húmeda a 18,3^oC. durante 48 horas. -
Dos días después se retiraron las plantas de la cámara y se
colocaron en un invernadero. Cuatro días después, o sea 12
días después de la plantación, los síntomas de la enferme-
20 dad de mancha de hoja fueron observados y se registraron, -
comparándose los resultados con las plantas de control.

Moho gris de las Viñas. Racimos de uvas (cuatro
gramos por racimo) de uvas Emperador Rojas fueron esterili-
zadas con una solución al 1,5 por ciento de hipoclorito de
25 sodio, enjuagadas con agua destilada y dejadas secar. A con-
tinuación se quemaron los racimos en alcohol para asegurar
la esterilización completa y para predisponer los granos a
la infección. El compuesto de ensayo se aplicó entonces -
rociando como una solución al 1 por ciento en acetona/etanol
30 y se secaron los racimos. Luego se aplicó uniformemente so



417933

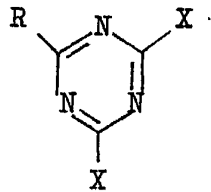
1 bre dos racimos una suspensión de esporas de Botrytis cine-
rea, y luego de 48 horas de incubación a 23,8º C, se anota-
ron los síntomas de la enfermedad y se comparó con los con-
troles.

5 CUADRO I

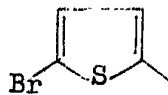
Compuesto Actividad de la enfermedad de la planta

10

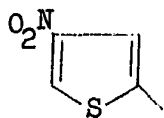
		<u>Añublo</u>	<u>Antrac</u>	<u>Tizón del</u>	<u>Mancha</u>	<u>Moho</u>
		<u>Tardío</u>	<u>nosa</u>	<u>Arroz</u>	<u>de Hoja</u>	<u>Gris</u>



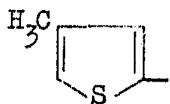
15 R X



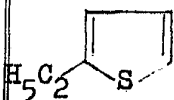
15 Cl 1 2 1 - 3



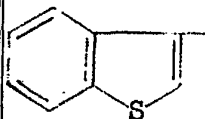
20 Cl - - - - 3



25 Cl 5 5 5 5 -



25 Cl - - 3 - -



30 Cl 1 5 1 - 2



417933

CUADRO I (continuación)

1

5

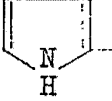
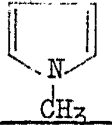
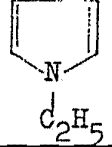
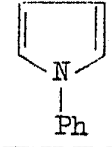
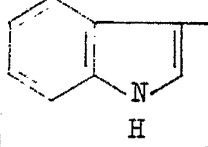
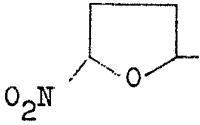
10

15

20

25

30

	Cl	5	5	5	-	1
	Cl	4+	4+	5	1	5
	Cl	5	5	5	4+	-
	Cl	4	4+	5	-	1
	Cl	4	3	4	-	1
	Cl	3	1	5	-	2

En el cuadro anterior, los valores de actividad tienen el siguiente significado:

- No probado
- 1 Sin control
- 2 Ligero control
- 3 Control moderado
- 4 Control bueno
- 5 Control completo

Después de aplicar los compuestos de la fórmula I al follaje de plantas de siembra y/o al suelo, o al agua en



417933

1 que se están desarrollando los plantíos o plantas. Los com-
puestos normalmente se aplicarán en la forma de composicio-
nes pesticidas que comprenden el ingrediente activo en aso-
ciación con un diluyente no fitotóxico o material portador.
5 Este último puede ser, por ejemplo, uno o más de entre agua,
alcoholes, glicoles, éteres glicólicos, destilados de petró-
leo y diversos medios de dispersión tales como surfactantes,
emulsificantes o sólidos inertes finamente divididos. La -
concentración de las di-halógeno-s-triazinas en estas compo-
10 siciones variará dependiendo de si la composición se va a -
usar directamente como polvo o se destina a un concentrado
emulsificable o polvo humectable que se pretende que sea -
diluido subsecuentemente, por ejemplo, con agua antes de -
usarse.

15 Puesto que en uso los compuestos serán aplicados
normalmente a plantas infectadas o susceptibles de infectar
se, como composiciones que contienen de alrededor de 5 a -
2,000 p.p.m., de preferencia de alrededor de 200 a 1,000 -
p.p.m. de ingrediente activo, normalmente es conveniente,
20 para facilitar la formulación, almacenamiento, empaque, etc.
formular el ingrediente activo como una composición líquida
o sólida concentrada.

25 Los concentrados líquidos pueden ser preparados
disolviendo, dispersando o suspendiendo de 0,1 a 30 por -
ciento del ingrediente activo en agua o un solvente adecua-
do miscible con agua, tal como, por ejemplo, hidrocarburos
aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos adecuados, cetonas,
alcoholes, a los que se pueden añadir un agente emulsifican-
te, por ejemplo, uno del tipo no iónico o iónico o una mez-
30 cla tal como los productos de condensación de óxidos de al-



417933

1 quileno con fenoles y ácidos orgánicos, derivados de poli-
oxietileno de ésteres de sorbitán, complejos de éter-alcohol
les y similares.

5 Se pueden preparar mezclas de concentrados sólidos
incorporando de 5 a 90 por ciento del derivado de di-
halógeno-s-triazina en un vehículo sólido finamente dividi-
do, tal como bentonita, tierra de fuller, tierra diatomácea,
sílice hidratada, sílice diatomácea, caolín, mica dilatada,
10 atapulgita, talco, gis y similares. Esos concentrados pue-
den formularse para uso directo o, si se desea, pueden di-
luirse con vehículos sólidos inertes en adición para produ-
cir polvos para espolvorear. Alternativamente, se pueden in-
corporar agentes dispersantes y/o humectantes para formar
15 concentrados humectables de polvo, que subsecuentemente pue-
den ser dispersados en agua o en otros vehículos acuosos -
para formar composiciones para rociar, Los agentes humectan-
tes y emulsificantes incluyen laurilsulfato de sodio, lig-
nosulfato de sodio y otros surfactantes no iónicos y anió-
nicos adecuados, o sus mezclas.

20 Los derivados de di-halógeno-s-triazina de la in-
vención también pueden ser incorporados en tabletas, gránu-
los, cápsulas o formularse como aerosoles o aspersiones pa-
ra garantizar que pueda obtenerse la acción pesticida en el
lugar de la enfermedad.

25 Los siguientes Ejemplos ilustrarán adicionalmente
la preparación de los nuevos compuestos de la invención.

Ejemplo 1

2-(5'-Nitrofur-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina

30 Se calentó 0,13 gramos de 2-(5'-nitrofur-2'il)-
4,6-dioxo-s-triazina al reflujo con 0,3 gramos de PCL₅ y

417933

01 NOV



1 0,06 gramos de POCl_3 durante 24 horas. Se dejó enfriar el líquido obtenido hasta la temperatura ambiente, se vació sobre hielo triturado (10 gramos) y se agitó durante 30 minutos. Se recogió el sólido sobre un filtro, se secó y se
5 extrajo en éter. Se evaporó el éter y se recristalizó el sólido en tetracloruro de carbono: éter de petróleo (1:2) para dar el producto deseado, p.f. 166 - 168° C. Se preparó el intermediario dióxido de la siguiente manera: Se agitó vigorosamente una mezcla de 22,6 gramos de dicianodiamida
10 (0,27 mol) y 28 gramos de gránulos de KOH (0,425 mol) (Análisis 85% de pureza) en 200 ml. de acetona a 15-20° C, durante una hora y luego a 0 - 5° C durante otra hora. A esta suspensión fría se añadió a gotas 27,4 gramos (0,21 mol) de cloruro de 2-furoilo en 50 ml. de acetona; la mezcla se volvió
15 gradualmente espesa, se añadieron 150 ml. más de acetona para facilitar la agitación durante un período de tres horas. Se enfrió la mezcla durante la noche en el refrigerador, se diluyó la suspensión de color cervatillo con agua - (750 ml.), se acidificó la solución clara con 20 ml. de
20 ácido acético glacial, se recogió el precipitado resultante en un filtro, se lavó con agua y se secó al vacío (aproximadamente 19 gramos), que se calentó luego bajo reflujo en 500 ml. de agua que contiene 25 ml. de HCl concentrado durante una hora y se dejó durante la noche, se separó cristales en forma de aguja que se recogieron sobre un filtro, se lavaron con agua fría y luego se secaron al vacío, cristalizando en agua, p.f. 204-206° C., rendimiento de 16 gramos.
25
Se calentaron 12,5 gramos de sólido cristalino a 60-65° C., en 200 ml. de agua que contiene 16 gramos de KOH
30 durante 16 horas. Cuando estuvo fría, se filtró la solución



417933

D1

1

y se acidificó con 20 ml. de ácido acético glacial, el precipitado blanco resultante se enfrió en el refrigerador y luego se recogió sobre un filtro, se lavó con ácido acético acuoso al 5 por ciento (100 ml.), 400 ml. de agua y se secó al vacío, 9 gramos; cristalizó en agua, p.f. más de 300° C.

5

Análisis: $C_7H_5N_3O_3$

Encontrado: C, 46.21; H, 2.74; N, 23.28

Requiere: C, 46,91; H, 2.81; N, 23.44 %

10

Los 5 gramos del compuesto anterior fueron calentados al reflujo con 11,5 gramos de PCl_5 y 30 ml. de $POCl_3$ durante 3 horas, luego se vació la mezcla con enfriamiento, sobre hielo triturado (400 gramos) y se agitó durante 30 minutos; el sólido de color café claro se filtró, se lavó con agua y se secó, aproximadamente 4,7 gramos, se recristalizó en acetona, p.f. 104° C.

15

Análisis: $C_7H_3N_3OCl_2$

Encontrado: C, 39.11; H, 1.59; N, 19.63; O, 7.65; Cl, 32.58

Requiere: C, 38.92; H, 1,40; N, 19.44; O, 7.41; Cl, 32.82 %

20

Se añadió 0,5 gramos de la 2-(fur-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina resultante, en porciones, a una mezcla 3: 1 de H_2SO_4 concentrado y 3 ml. de HNO_3 concentrado a 0-5° C, se agitó la mezcla de reacción durante 5 minutos y se vació sobre hielo triturado (10 gramos), produciendo 0,13 gramos de 2-(5'-nitrofur-2'-il)-4,6-dioxo-s-triazina, que se filtró y se secó al vacío. También se puede obtener este producto mediante hidrólisis del compuesto dicloro al reflujo con etanol y ácido sulfúrico concentrado, seguido por nitración de la 2-(fur-2'-il)-4,6-dioxo-s-triazina resultante.

25

30



417933

Ejemplo 2

2-(4'-Nitrotien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina

Se cloró 0,5 gramos de 2-(4'-nitrotien-2'il)-4,6-dioxo-s-triazina mediante el método del Ejemplo 1 para producir el producto deseado, p.f. 186-187° C, después de recristalización en una mezcla 10:1 de hexano: cloroformo. Se preparó el intermediario dioxo de la siguiente manera:

Se añadió una solución de metóxido de sodio, preparada a partir de 1,0 gramos de Na (0,04 gramos átomos) - en 20 ml. de metanol absoluto, a una suspensión de 6,2 gramos de sulfato de biguanida $(C_2H_7N_5)_2 \cdot H_2SO_4$ (0,02 mol) en 30 ml. de metanol seguida por 4,02 gramos (0,02 mol) de 4-nitrotien-2-il-carboxilato de etilo con agitación. Se mantuvo la agitación de la mezcla durante 48 horas, se diluyó con agua, se filtró el sólido, se lavó con agua y se secó al vacío a 110° C; se obtuvo 4,8 gramos, que cristalizó en dimetilformamida para dar 2-(4'-nitrotien-2'-il)-4,6-diamino-s-triazina. Está, por hidrólisis con H_2SO_4 al 90 por ciento, produce el intermediario dioxo correspondiente.

Ejemplo 3

Mediante el método del ejemplo 1, se prepararon los siguientes compuestos de la invención mediante halogenación de los compuestos dioxo correspondientes, estos últimos siendo preparados mediante el método descrito en el Ejemplo 1 o mediante el método del Ejemplo 2:

2-(5'-bromotien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 104-106° C.

2-(benzo[b]tien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 236-238° C.

2-(benzo[b]tien-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 198-200° C.

417933



- 1 2-(1'-metilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 157^oC.
2-(pirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 138-140^o C.
2-(5'-metoxitien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 107^o C.
2-(3'metoxitien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 208-
5 210^o C.
2-(5'-acetiltien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 152^o C.
2-(1'-etilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 115^o C.
2-(1'-n-butilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 44-
46^o C.
10 2-(1',5'-dimetilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f.
170^o C.
2-(1'-bencilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 125-
127^o C.
2-(5'-metilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 208-
15 209^o C.
2-(indol-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 250-252^o C.
2-(5'-etil-4'-nitrotien-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f.
150-155^o C.
2-(1'-metil-4'-nitropirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina,
20 p.f. 179^o C.
2-(5'-nitropirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 170-
173^o C.
2-(1'-t-butilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 155-
156^o C.
25 2-(1'-isopropilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f.
118-119^o C.
2-(1'-metil-4',5'-dinitropirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-tria-
zina, p.f. 216^o C.
30 2-(1'-fenil-2',5'-dimetilpirrol-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazi
na, p.f. 174-176^o C.

417933¹ NOV.



- 1 2-(1'-metil-4',5'-dibromopirrol-2'-il)-4,5-dibromo-s-triazina, p.f. 214-215^o C.
2-(2',5'-dimetilpirrol-3'il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 161-165^o C.
- 5 2-(1'-metil-4',5'-dibromopirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 181-183^o C.
2-(1',2',5'-trimetilpirrol-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 203-206^o C.
2-(1'-metilpirrol-2'-il)-4,6-difluoro-s-triazina, p.f. 112-113^o C.
- 10 2-(1'-metil-5'-etilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, - p.f. 118-120^o C.
2-(1'-metilpirrol-2'-il)-4,6-di-yodo-s-triazina, p.f. 182-184^o C.
- 15 2-(1'-etil-3',5'-dimetilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 115-117^o C.
2-(1'-alilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 95-97^o C.
2-(1'-metilindol-3'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 252-255^o C.
- 20 2-(1',3',5'-trimetilpirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 170-173^o C.

Ejemplo 4

25 Además de los métodos para obtener los productos nitrados descritos en los Ejemplos 1 y 2, se puede emplear el siguiente método para la nitración directa de un compuesto dicloro, con ciertos compuestos de la invención:

30 A una suspensión de 2,15 gramos de 2-(pirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina en 12,5 ml. de anhídrido acético, enfriado en un baño de hielo, se añadió a gotas, con -



417933

1 agitación, una mezcla de 0,8 gramos de ácido nítrico fumante en 2 ml. de anhídrido acético a una temperatura de 5 a 10° C. Se agitó la mezcla durante 5 minutos, se vació sobre hielo triturado y se extrajo con éter. El extracto etéreo
5 produce un sólido de 1,8 gramos, que por cristalización fraccional en tetracloruro de carbono produce 2-(5'-nitropirrol-2'-il)-4,6-dicloro-s-triazina, p.f. 170-173° C.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:

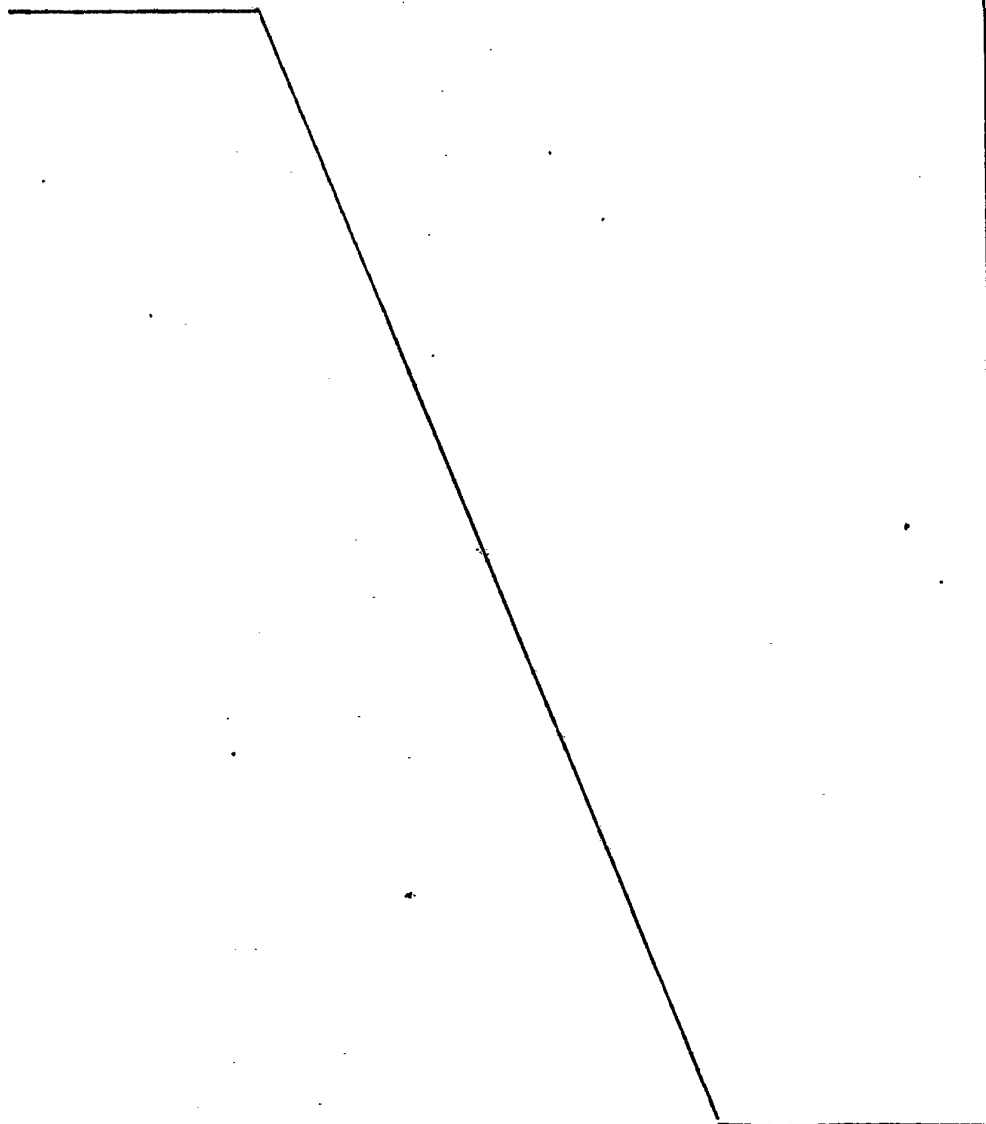
10

15

20

25

30





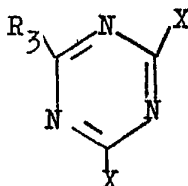
417933

REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la preparación de un dihalo-s-triazinas que responde a la fórmula:

5



VI

10

donde X es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo y R₃ es un grupo heteroaromático unido a través de un átomo de carbono al anillo de triazina, siendo R₃:

15

(a) un grupo furilo sustituido en el que por lo menos un sustituyente está seleccionado entre alcoxi inferior, acilo inferior, nitro, amino o halógeno;

20

(b) un grupo tienilo sustituido en el que por lo menos un sustituyente está seleccionado entre alcoxi inferior, acilo inferior, nitro, amino, halógeno o un grupo 2-cloro-4-tienilo;

25

(c) un grupo benzotienilo o benzofurilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo inferior, alcoxi inferior, acilo inferior, nitro, amino o halógeno; o

30

(d) un grupo pirrolilo o indolilo opcionalmente sustituido en el átomo de nitrógeno con alquilo inferior, alqueni-
lo inferior, hidroxialquilo inferior, carboxialquilo inferior o fenilalquilo inferior y opcionalmente sustituido en uno o más átomos de carbono del anillo con alquilo inferior, alcoxi inferior, acilo inferior, fenilo, nitro, amino o halógeno, significando el término "inferior" los grupos que contienen hasta 6 átomos de carbono, cuyo procedimiento consiste en halogenar el compuesto 4,6-dioxo correspondiente a la fórmula VI anterior.

97



417933

1

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIHALO-S-TRIAZINAS.

5

Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas.

Madrid, 16 de agosto de 1973

BERNARDO UNGRIA
p.p.

10

15

20

25

30