

450132A 1

PATENTE DE INVENCION

Ref. Le A 15 233-Sp.

Int. Cl. C07D//A 01H

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 3,4-DIHIDRO-1,2,4-TRIA
CINAS.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi
dente en Leverkusen- Bayerwerk, República Federal Ale
mana.

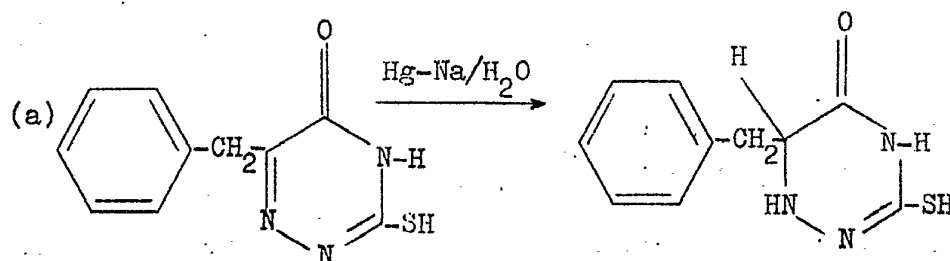
=====

La presente invención se refiere a un nuevo
procedimiento químicamente característico para la pro
ducción de nuevas 3,4-dihidro-1,2,4-triacinas, así co
mo a su aplicación como herbicidas.

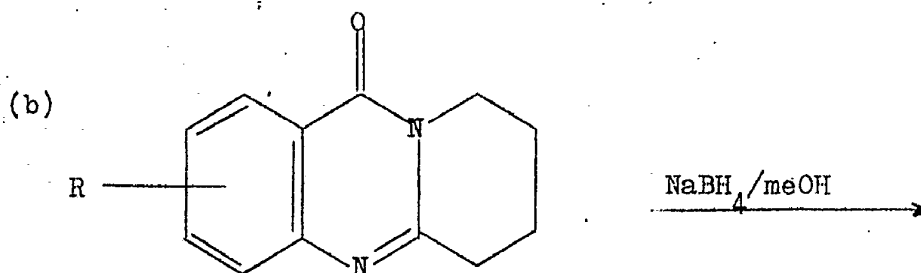
5

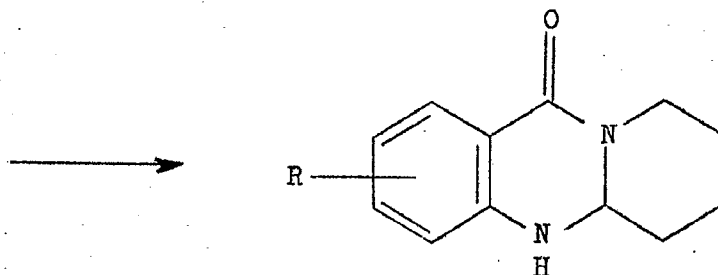
Ya se dió a conocer que pueden producirse

1,6-dihidro-1,2,4-triacinas, tales como por ejemplo 6-bencil-3-mercapto-1,6-dihidro-1,2,4-triacin-5-ona, por reducción de amalgama de sodio, a partir de 6-bencil-3-mercapto-1,2,4-triacin-5-ona, conforme al esquema de fórmulas (a) (compárese: Bulletin de la Société chimique de la France 11 (1.944) página 273).

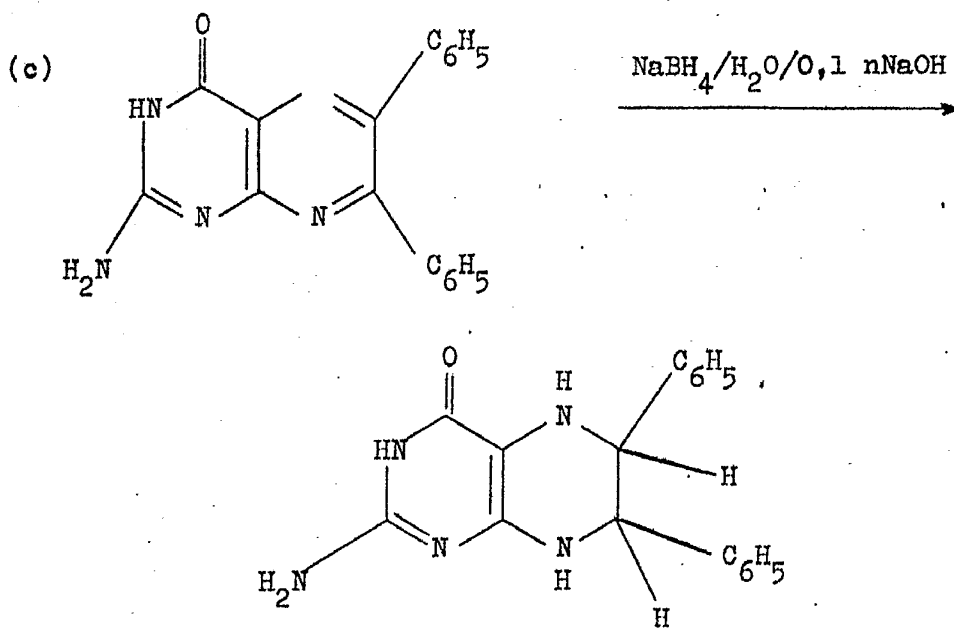


Además, se ha dado a conocer que pueden reducirse heterociclos de 6 miembros conteniendo nitrógeno, con hidruro de sodio en solución acuosa ó alcohólica, hidrogenándose totalmente por lo menos uno de los anillos conteniendo nitrógeno, pero no siendo atacado el grupo carbonilo (b, c) (compárese: Patente norteamericana No. 3.271.396 y Helvética Química Acta 50, 1492 - 1498 (1.967) e ibidem 51, 1029 - 1036 (1.968)).

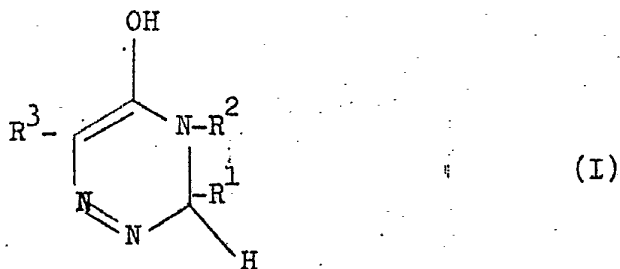




10 $R = N(CH_3)_2, Cl, C_2H_5, CH(CH_3)_2, CF_3, OCH_3$ y similares



Ahora se ha encontrado que se obtienen las nuevas 3,4-dihidro-1,2,4-triacinas de la fórmula:

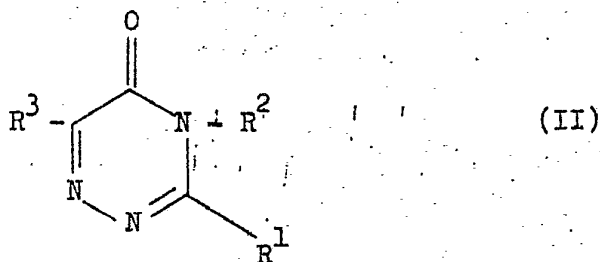


5

10

en la que R^1 es alquilo ó cicloalquilo, R^2 es metilo, el grupo amino, alquilidenamino, metilamino, β -hidroxietilamino ó 2-furilmetilamino ó un grupo aralquilamino eventualmente sustituido, y R^3 es alquilo, ó arilo eventualmente sustituido, si 1,2,4-triacin-5-onas de la fórmula:

15



20

en la cual R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados arriba definidos, se reducen con borohidruro de sodio en presencia de disolventes polares a temperaturas entre -10 y 25°C .

25

Las nuevas 3,4-dihidro-1,2,4-triacinas se distinguen por una buena eficacia herbicida.

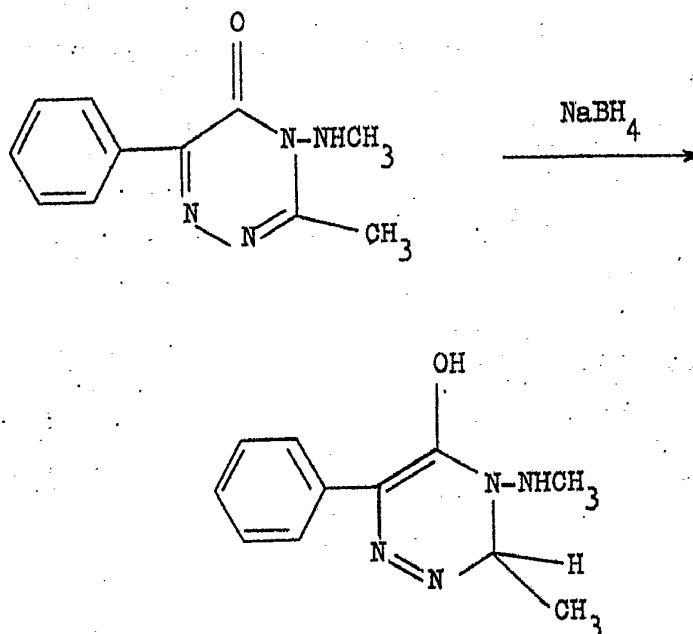
30

Ha de considerarse pronunciadamente sorprendente el hecho de que, de acuerdo con la reacción según el invento con hidruro bórico de sodio, en el anillo de 1,2,4-triacin-5-ona ocurre una reducción selectiva del grupo carbonilo, -- siendo el segundo átomo de hidrógeno adicionado, no en el --

átomo de carbono en la posición 5, sino en el átomo de carbono en la posición 3.

El procedimiento según la invención presenta una serie de ventajas. Así, es bien reproducible y da los compuestos de la fórmula (I) según el invento de buena pureza y con elevado rendimiento. Además, es realizable de una manera técnicamente fácil, en virtud de que pueden emplearse disolventes atóxicos baratos y no hace falta un gasto grande en aparatos.

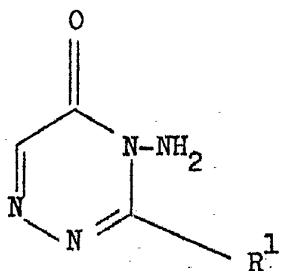
Si, como sustancia de partida, se emplea 3-metil-4-metilamino-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Los productos de partida están definidos en forma

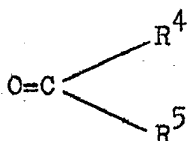
5 general por la fórmula (II). En la fórmula (II), R^1 representa preferiblemente alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 a 6, particularmente 1 a 4 átomos de carbono, ó cicloalquilo con 3 a 6; particularmente 3 átomos de carbono. En la fórmula (II), R^2 representa preferiblemente el radical CH_3 , NH_2 , $NHCH_3$ ó $-NHCH_2CH_2OH$; además, el radical 2-furilmetilamino ó un radical bencilamino eventualmente sustituido por metilo; además, un grupo alquilidenamino, siendo los radicales alquilideno preferiblemente con 3 a 8, particularmente 3 a 6 átomos de carbono. En la fórmula (II), R^3 representa preferiblemente alquilo lineal ó ramificado con 1 a 4 átomos de carbono ó arilo con 6 a 10, particularmente 6 átomos de carbono, eventualmente sustituido una ó varias veces. Como sustituyentes sean mencionados preferiblemente: alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; halógeno, particularmente cloro, bromo, fluor; halogenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono y 2 a 5 átomos de halógeno, particularmente de fluor; el grupo nitro ó fenoxi.

15 Las 1,2,4-triacin-5-onas aplicables según el invento de la fórmula (II), en la cual R^2 no representa alquilidenamino, ya son conocidas (compárese: Patentes publicadas no examinadas de la República Federal Alemana Nos. 2.107.757 y 2.138.031). Compuestos de la fórmula (II) en los cuales R^2 representa alquilidenamino, constituyen el objeto de una solicitud de patente separada (nuestra Solicitud de Patente de la República Federal Alemana P 22 38 206 (Le A 14. 483). Pueden producirse 1,2,4-triacin-5-onas de la fórmula (II), en las cuales R^2 representa alquilidenamino, de tal manera que 4-amino-5H-1,2,4-triacin-5-onas de la fórmula:



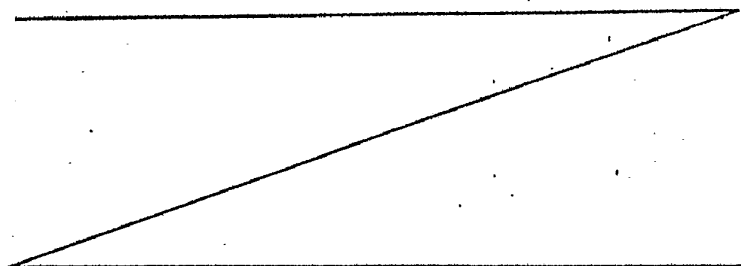
(III)

5
10
en la cual R¹ y R³ tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con compuestos de carbonilo de la fórmula:



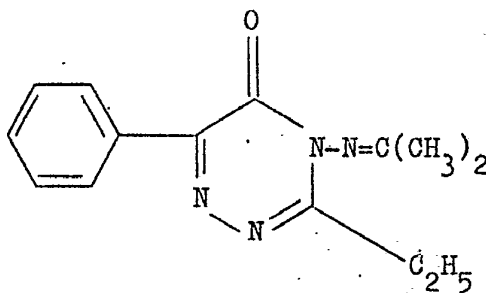
(IV)

15
20
en la cual R⁴ es hidrógeno ó alquilo y R⁵ es alquilo, eventualmente en presencia de un disolvente orgánico inerte, por ejemplo de un hidrocarburo, tal como benceno, ó de un éter, tal como dioxano ó tetrahydrofurano, y eventualmente en presencia de un catalizador ácido, por ejemplo de un ácido de Lewis, tal como cloruro de hierro trivalente ó cloruro de estaño bivalente, ó de un ácido orgánico, tal como ácido p-toluensulfónico, a temperaturas entre 0 y 120° C.



Ejemplos:

(IIa)



5

10

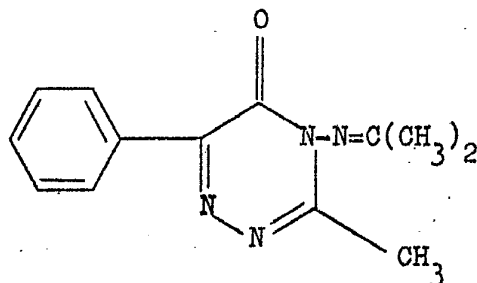
15

20

Se disuelven 10,8 g. (0,05 moles) de 3-etil-4-amino-6-fenil-5H-1,2,4-triacin-5-ona (conocida de la Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana No. 2. 138.031) en 250 ml. de acetona y, después de la adición de 0,1 g. de ácido p-toluensulfónico, se calienta la solución durante una hora a la temperatura de ebullición con reflujo. Se filtra la solución de reacción en caliente, subsiguientemente se elimina el disolvente parcialmente por destilación y se mezcla el residuo con 20 a 50 ml. de isopropanol. El precipitado cristalino así obtenido es aislado por filtración y lavado con éter. Así se obtienen 10,9 g. (85 % de la teoría) de 3-etil-4-propilidenamino-6-fenil-5-H-1,2,4-triacin-5-ona del P.f. = 146° C.

En forma análoga pueden prepararse los siguientes compuestos:

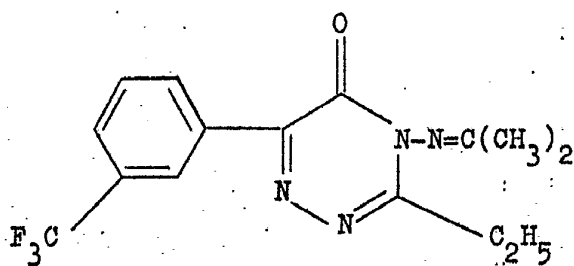
(IIb)



P.f. = 99° C

5

(IIc)



P.f. = 136° C

10

15

Como ejemplos de compuestos de partida de la fórmula (II), en detalle, sean mencionadas:

3-metil-4-amino-6-ter-butil-1,2,4-triacin-5-ona,

3-ter-butil-4-amino-6-ter-butil-1,2,4-triacin-5-ona,

3-isopropil-4-amino-6-ter-butil-1,2,4-triacin-5-ona,

20

3-metil-4-amino-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona,

3-isopropil-4-amino-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona,

3-metil-4-amino-6-p-metilfenil-1,2,4-triacin-5-ona,

3-metil-4-amino-6-o-metilfenil-1,2,4-triacin-5-ona,

3-metil-4-amino-6-m-trifluormetilfenil-1,2,4-triacin-5-

25

-ona,

3-metil-4-amino-6-o-trifluormetilfenil-1,2,4-triacin-5-

-ona,

3-metil-4-amino-p-trifluormetilfenil-1,2,4-triacin-5-ona,

3-metil-4-amino-6-(2'-metil-4'-clorofenil)-1,2,4-triacin

30

-5-ona,

3-metil-4-metilamino-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-bencilamino-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-isopropilidenamino-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-isopropilidenamino-6-(2'-metilfenil)-1,2,4-
5 -triacin-5-ona,
3-metil-4-metilamino-6-ter-butil-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-metil-6-ter-butil-1,2,4-triacin-5-ona,
3-metil-4-metil-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona,
3-isopropil-4-metil-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona.

10 Como diluyentes entran en consideración todos los disolventes orgánicos polares. A éstos pertenecen preferiblemente éteres, tales como dioxano y tetrahidrofurano, ó alcoholes, tales como metanol y etanol.

15 La reacción es llevada a cabo generalmente entre -10 y 25° C, preferiblemente entre -5 y 10° C.

La reacción puede ser llevada a cabo a la presión normal, pero también a una presión elevada. Por lo general, se trabaja a una presión de 1 a 1,5 , preferiblemente de 1 a 1,2 atmósferas.

20 En la realización del procedimiento según la invención, por 1 mol de 1,2,4-triacin-5-ona de la fórmula (II) se aplican 1 a 1,2 moles de hidruro bórico de sodio. Un exceso ulterior de las proporciones estequiométricas no aporta ningún mejoramiento esencial del rendimiento.

25 Para el aislamiento de las sustancias activas de la fórmula (I) según el invento, se elimina el disolvente -- por destilación bajo presión reducida hasta casi la sequedad y se recoge el residuo con agua. Se separa el precipitado -- por filtración y se lo lava bien con agua caliente. Las 3,4-
30 -dihidro-triacinas según el invento se precipitan, por regla

general, como polvos finamente cristalinos, cuya recristalización no hace falta.

Como sustancias activas (I) según el invento, a título de ejemplo, sean mencionadas:

5 3-metil-4-amino-5-hidroxi-6-fenil-3,4-dihidro-1,2,4-triacina,

 3-metil-4-metil-5-hidroxi-6-fenil-3,4-dihidro-1,2,4-triacina,

10 3-isopropil-4-metil-5-hidroxi-6-fenil-3,4-dihidro-1,2,4-triacina,

 3-metil-4-amino-5-hidroxi-6-ter-butil-3,4-dihidro-1,2,4-triacina,

 3-etil-4-amino-5-hidroxi-6-fenil-3,4-dihidro-1,2,4-triacina,

15 3-isopropil-4-amino-5-hidroxi-6-fenil-3,4-dihidro-1,2,4-triacina,

 3-metil-4-metilamino-5-hidroxi-6-fenil-3,4-dihidro-1,2,4-triacina,

20 3-metil-4-amino-5-hidroxi-6-p-metilfenil-3,4-dihidro-1,2,4-triacina,

 3-metil-4-amino-5-hidroxi-6-(2',4'-dimetoxifenil)-3,4-dihidro-1,2,4-triacina,

 3-metil-4-amino-5-hidroxi-6-(4'-clorofenil)-3,4-dihidro-1,2,4-triacina,

25 Las nuevas 3,4-dihidro-1,2,4-triacinas según el invento tienen buenas propiedades herbicidas y, por esto, pueden encontrar aplicación para combatir malezas.

30 Bajo malezas en el sentido mas amplio han de entenderse todas las plantas que crecen en lugares donde no son deseadas. La cuestión de actuar las sustancias activas como

herbicidas totales ó selectivos, depende de la magnitud de la cantidad aplicada de la sustancia activa.

Las sustancias activas según el invento pueden ser empleadas, por ejemplo en el caso de las siguientes plantas:

5 dicotiledóneas, tales como mostaza (*Sinapis*), berro (*Lepidium*), amor de hortelano (*Galium*), pamplina (*Stellaria*), camomila (*Matricaria*), escabiosa (*Galinsoga*), pata de ganso -- (*Chenopodium*), ortiga (*Urtica*), zuzón (*Senecio*); monocotiledóneas tales como fleo (*Phleum*), púa (*Poa*), cañuela (*Festuca*), mijo dactiliforme (*Eleusine*), carricera (*Setaria*), cizaña (*Lolium*), bromo (*Bromus*), mijo de gallina (*Echinochloa*), mijo (*Panicum*).

10

Las sustancias activas según el invento ejercen sobre el crecimiento de las plantas una influencia muy fuerte, pero en forma diferente, de modo que pueden ser empleadas como herbicidas selectivos. Muestran ventajas particulares como herbicidas selectivos en cultivos de algodón, maíz y cereales. En concentraciones elevadas pueden ser aplicadas también como herbicidas totales.

15

Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma en sí conocida por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/ó sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, vale decir emulsionantes y/ó dispersantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos.

20

25

30

Como disolventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno ó alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados ó hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobenzenos, cloroetilenos ó cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol ó glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona ó ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes ó portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo, freón; como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita ó tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes, entran en consideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo étere alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

Por lo general, las formulaciones contienen entre

0,1 y 95 %, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso de sustancia activa.

5 Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones ó como formas de aplicación preparadas de las últimas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en estado listo para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por riego, rociada ó pulverización, vaporización, esparcimiento, espolvoreo.

10 La aplicación es posible según el procedimiento -- tanto de post-brotadura, como también de pre-brotadura.

15 La cantidad aplicada de sustancia activa puede variar dentro de márgenes ámplios. Depende esencialmente de la clase del efecto deseado. Por lo general, las cantidades de aplicación están entre 0,1 y 20 kg., preferiblemente entre 0,2 y 15 kg. de sustancia activa por hectárea.

20 Las sustancias activas según el invento muestran -- también una eficacia fungicida, particularmente contra enfermedades de cereales, tales como por ejemplo roya ó herrumbre de cereales.

La buena eficacia herbicida de las sustancias activas según el invento surge de los siguientes ejemplos:

EJEMPLO A.

25 Ensayo de post-brotadura.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

30 Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia

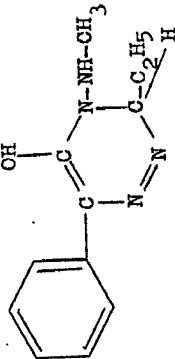
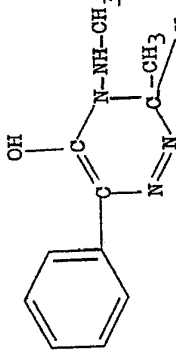
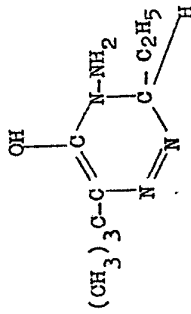
activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye subsiguientemente el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

5 La preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de ensayo de una altura de 5 a 15 cm., de tal modo que se aplican por unidad de superficie las cantidades de sustancia activa indicadas en la tabla. Según la concentración de la preparación de rociada, la cantidad de aplicación de agua es de 1.000 a 2.000 l/ha. Al cabo de tres semanas, -
10 se determina el grado de daño sufrido por las plantas y se lo clasifica con los índices de 0 a 5 que tienen los siguientes significados:

- 0 ningún efecto
- 1 manchas individuales de ligera quemadura
- 15 2 daños manifiestos en las hojas
- 3 hojas individuales y partes de tallo parcialmente muertas
- 4 planta parcialmente destruída
- 5 planta totalmente muerta.

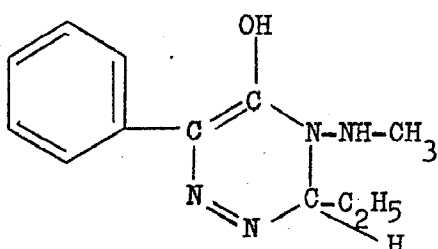
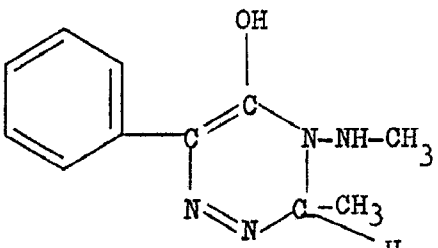
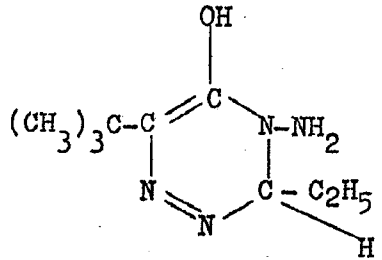
20 Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran detallados en la siguiente tabla.

T. A. B. L. A. A
Ensayo de post-brotadura

Sustancia activa	Cantidad aplicada de sust. activa kg/ha.	Echinochloe	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Matricaria
	2	5	5	5	5	5	5	5
	1	4	5	5	5	5	5	5
	0,5	4	5	5	3	4 - 5	5	4
	0,25	4	4 - 5	5	2	3	5	5
	2	5	5	5	5	5	5	5
	1	4 - 5	5	5	5	5	5	5
	0,5	4 - 5	5	5	5	4 - 5	5	5
	0,25	4	4	5	4	4	5	5
	2	5	5	5	5	5	5	5
	1	5	5	5	5	5	5	5
	0,5	4 - 5	5	5	5	5	5	5
	0,25	3	4 - 5	5	5	5	5	3

opodium	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Matricaria	Daucus	Avena	Algodón	Trigo	Judias (chauchas)
5	5	5	5	5	5	5	4-5	4-5	4	4-5
5	5	5	5	5	5	5	4	2	2	4-5
5	5	3	4-5	5	4	3	3	1	2	3
-5	5	2	3	5	5	3	2	1	1	3
5	5	5	5	5	5	5	4	5	3	5
5	5	5	5	5	5	5	4	3	3	4-5
5	5	5	4-5	5	5	5	2	2	3	4-5
4	5	4	4	5	5	5	1	0	1	2
5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5
5	5	5	5	5	5	3	3	4	3	4-5
-5	5	5	5	5	3	3	3	3	2	4

T A B L A A
Ensayo de post-brotadura

Sustancia activa	Cantidad aplicada de sust. activa kg/ha.	Echinochloa	Chenopod
	2	5	5
	1	4	5
	0,5	4	5
	0,25	4	4 - 5
	2	5	5
	1	4 - 5	5
	0,5	4 - 5	5
	0,25	4	4
	2	5	5
	1	5	5
	0,5	4 - 5	5
	0,25	3	4 - 5

inochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Matric
5	5	5	5	5	5	5
4	5	5	5	5	5	5
4	5	5	3	4 - 5	5	4
4	4 - 5	5	2	3	5	5
5	5	5	5	5	5	5
4 - 5	5	5	5	5	5	5
4 - 5	5	5	5	4 - 5	5	5
4	4	5	4	4	5	5
5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5
4 - 5	5	5	5	5	5	5
3	4 - 5	5	5	5	5	3

insoga	Stellaria	Urtica	Matricaria	Daucus	Avena	Algodón	Trig
5	5	5	5	5	4 - 5	4 - 5	4
5	5	5	5	5	4	2	2
3	4 - 5	5	4	3	3	1	2
2	3	5	5	3	2	1	1
5	5	5	5	5	4	5	3
5	5	5	5	5	4	3	3
5	4 - 5	5	5	5	2	2	3
4	4	5	5	5	1	0	1
5	5	5	5	5	5	5	4
5	5	5	5	5	5	5	3
5	5	5	5	3	3	4	3
5	5	5	3	3	3	3	2

Daucus Avena Algodón Trigo Judias
 (chauchas)

5	4 - 5	4 - 5	4	4 - 5
5	4	2	2	4 - 5
3	3	1	2	3
3	2	1	1	3
5	4	5	3	5
5	4	3	3	4 - 5
5	2	2	3	4 - 5
5	1	0	1	2
5	5	5	4	5
5	5	5	3	5
3	3	4	3	4 - 5
3	3	3	2	4

EJEMPLO B.

Ensayo de pre-brotadura.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona.

5 Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poli
glicólico.

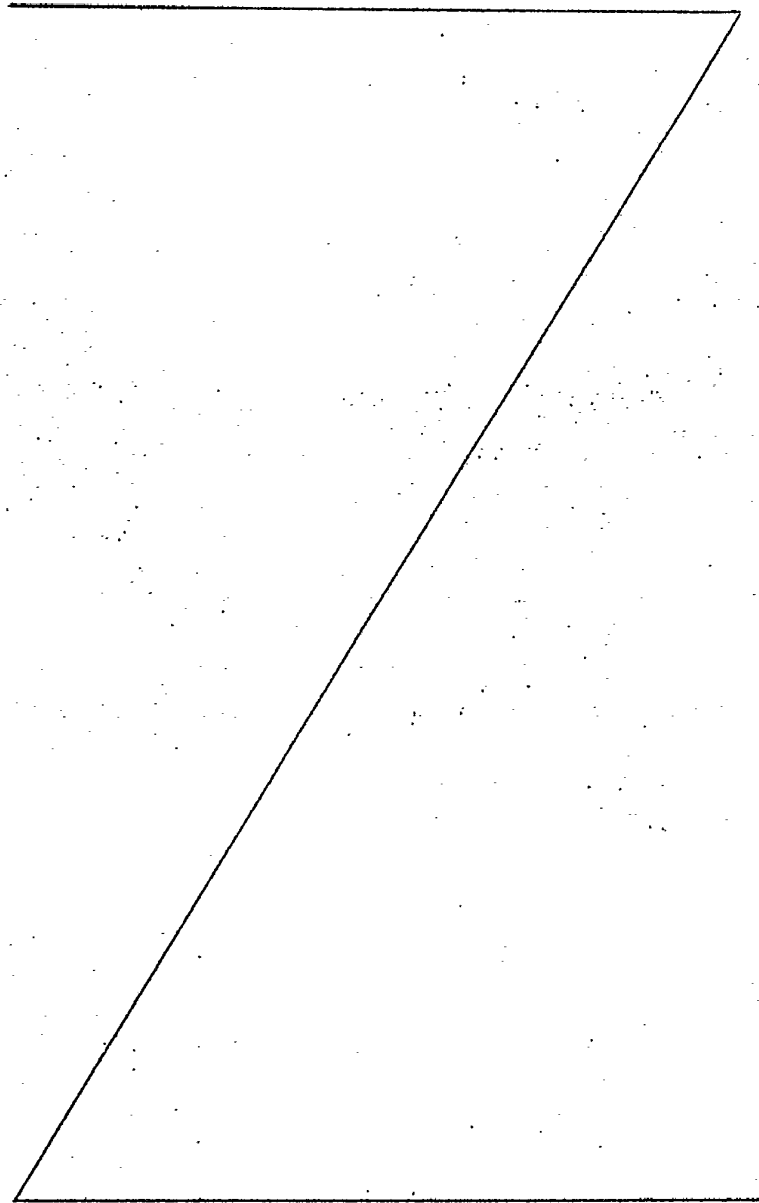
10 Para la producción de una preparación adecuada de
sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia
activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la
cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado --
con agua hasta la concentración deseada.

15 Semillas de las plantas de ensayo son sembradas en
una tierra normal y, al cabo de 24 horas, son regadas con la
preparación de sustancia activa, manteniéndose conveniente-
mente constante la cantidad de agua por unidad de superficie.
La concentración de la sustancia activa en la preparación no
es de importancia, decisiva es tan sólo la cantidad de aplica-
ción de la sustancia activa por unidad de superficie. Al cabo
de tres semanas, se determina el grado de daño sufrido por -
las plantas de ensayo y se lo clasifica con los índices de 0
20 a 5, que tienen los siguientes significados:

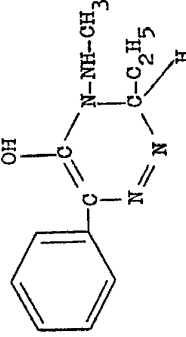
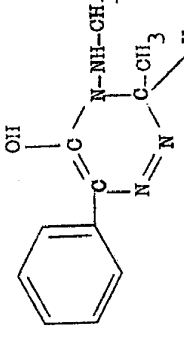
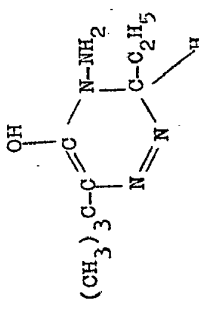
- 0 ningún efecto
- 1 leves daños ó retraso del crecimiento
- 2 daños manifiestos ó inhibición del crecimiento
- 3 daños graves y desarrollo tan sólo deficiente ó bro-
25 tadura de un 50 % de las plantas sólomente
- 4 plantas parcialmente destruídas después de la ger-
minación ó brotadura de un 25 % de las plantas só-
lamente
- 5 plantas totalmente muertas ó sin brotadura.

30 Las sustancias activas, las cantidades de aplica-

ción y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla.

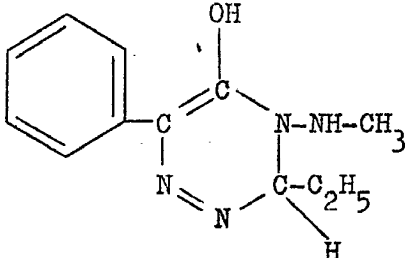
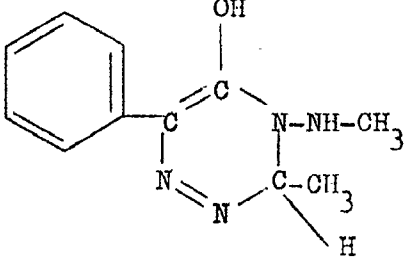
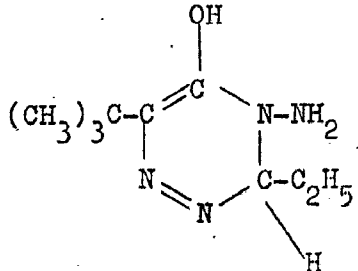


T A B L A B
Ensayo de pre-brotadura

Sustancia activa	Cantidad aplicada de sust. activa kg/ha.	Avena	Algodón	Trigo	Trigo sarraceno	Maíz linapís	Echinochloa
	10	4	3	3	5	2	5
	5	3	2	2	4-5	2	5
	2,5	3	2	2	3	1	4-5
	1,25	2	1	2	2	0	4-5
	10	4	4	4	4-5	2	5
	5	3	3	3	4	2	5
	2,5	2	3	3	4	2	5
	1,25	0	1	3	1	1	5
	10	5	5	4	4-5	4	5
	5	5	4-5	4	4-5	4	5
	2,5	4-5	4	4	4	3	5
	1,25	4-5	4	4	3-4	3	5

Avena	Algodón	Trigo	Trigo sarraceno	Maíz Zinapis	Echinochloa	Chenopodium	Lolium	Stellaria	Matricaria
4	3	3	5	2	5	5	5	5	5
3	2	2	4-5	2	5	5	5	5	5
3	2	2	3	1	4-5	5	4	5	5
2	1	2	2	0	4-5	5	4	5	4-5
4	4	4	4-5	2	5	5	5	5	5
3	3	3	4	2	5	5	5	5	5
2	3	3	4	2	5	5	5	5	5
0	1	3	1	1	5	4-5	5	5	5
5	5	4	4-5	4	5	5	5	5	5
5	4-5	4	4-5	4	5	5	5	5	5
4-5	4	4	4	3	5	5	5	5	5
4-5	4	4	3-4	3	5	5	5	5	5

T A B L A B
Ensayo de pre-brotadura

Sustancia activa	Cantidad aplicada de sust. activa kg/ha.	Avena
	10	4
	5	3
	2,5	3
	1,25	2
	10	4
	5	3
	2,5	2
	1,25	0
	10	5
	5	5
	2,5	4 - 5
	1,25	4 - 5

Cantidad aplicada sust. activa kg/ha.	Avena	Algodón	Trigo	Trigo sarraceno	Maíz	Sinapis	E
10	4	3	3	5	2	5	
5	3	2	2	4 - 5	2	5	
2,5	3	2	2	3	1	4	
1,25	2	1	2	2	0	3	
10	4	4	4	4 - 5	2	5	
5	3	3	3	4	2	5	
2,5	2	3	3	4	2	4	
1,25	0	1	3	1	1	3	
10	5	5	4	4 - 5	4	5	
5	5	4 - 5	4	4 - 5	4	5	
2,5	4 - 5	4	4	4	3	5	
1,25	4 - 5	4	4	3 - 4	3	5	

30

Trigo
sarraceno

Maíz

Sinapis

Echinochloa

Chenopodium

Lolium

Stella

5

2

5

5

5

5

5

4 - 5

2

5

5

5

5

5

3

1

4

4 - 5

5

4

5

2

0

3

4 - 5

5

4

5

4 - 5

2

5

5

5

5

5

4

2

5

5

5

5

5

4

2

4

5

5

5

5

1

1

3

5

4 - 5

5

5

4 - 5

4

5

5

5

5

5

4 - 5

4

5

5

5

5

5

4

3

5

5

5

5

5

3 - 4

3

5

5

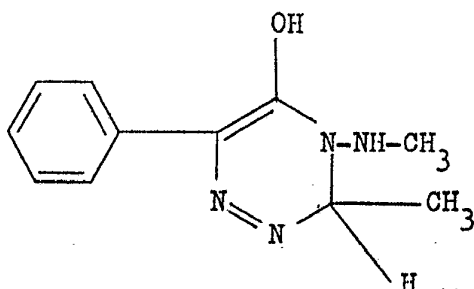
5

5

5

Sinapis	Echinochloa	Chenopodium	Lolium	Stellaria	Matricaria
5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5
4	4 - 5	5	4	5	5
3	4 - 5	5	4	5	4 - 5
5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5
4	5	5	5	5	5
3	5	4 - 5	5	5	5
5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5

EJEMPLO 1.



5

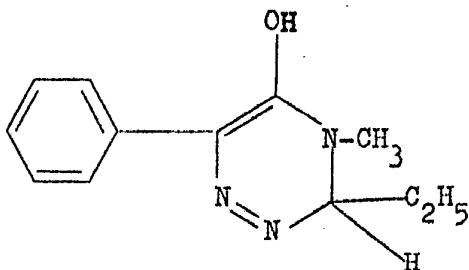
10

15

20

Se suspenden 108 g. (0,5 moles) de 3-metil-4-metil amino-6-fenil-1,2,4-triacin-5-ona en 1 litro de metanol. En esta suspensión se introducen, bajo agitación y refrigeración exterior a 0 - 10° C, en porciones 19,0 g. (0,5 moles) de hidruro bórico de sodio. Terminada la adición, se agita durante 4 horas a aproximadamente 0 - 5° C, luego durante 8 horas a la temperatura ambiente. Se forma una solución amarilla clara, de la cual se elimina el disolvente en vacío. Se mezcla el residuo con agua, se separa por filtración el precipitado resultante, se lo lavó a fondo con agua y se lo deshidrata. Después de la deshidratación, se obtienen 90 g. (83 % de la teoría) de 5-hidroxi-3-metil-4-metilamino-6-fenil-3,4-dihidro-1,2,4-triacina del P.f. = 91° C.

EJEMPLO 2.



25

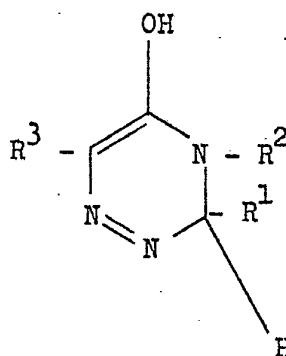
30

5 Se suspenden 21,5 g. (0,1 mol) de 3-etil-4-metil-6-
-fenil-1,2,4-triacin-5-ona en 200 ml. de metanol y, bajo re-
frigeración con hielo, en la suspensión se introducen en por-
ciones, 4,6 g. (0,12 moles) de hidruro bórico de sodio. Des-
pués de una agitación durante varias horas bajo refrigera-
ción con hielo, se deja subir la temperatura a 20° C y enton-
ces se agita durante otras 8 horas a la temperatura ambiente.
De la solución formada se elimina parcialmente el disolvente
bajo presión reducida, se mezcla el residuo aceitoso con agua
10 y se aísla el precipitado por filtración. Se lo lava bien --
con agua y se lo deshidrata.

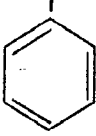
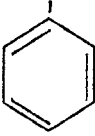
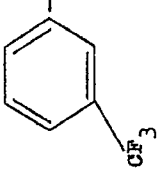
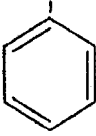
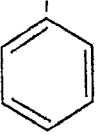
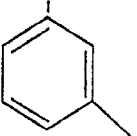
Se obtienen 18,4 g. (85 % de la teoría) de 3-etil-
-5-hidroxi-4-metil-6-fenil-3,4-dihidro-1,2,4-triacina del --
P.f. = 122° C.

15 Análogamente a la forma indicada en los ejemplos 1
y 2, se preparan los compuestos detallados en la Tabla 1.



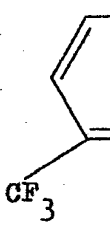


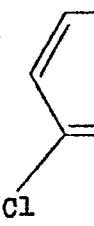
T A B L A 1.



T A B L A 1 (Continuación)

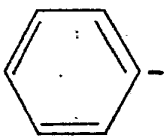
Ejemplo No.	R ¹	R ²	R ³	Punto de fusión ° C
3	CH ₃	NH ₂		135
4	C ₂ H ₅	NH ₂		101
5	C ₂ H ₅	NH ₂		108
6	C ₄ H ₉	NH ₂		120
7	C ₅ H ₁₁	NH ₂		95
8	C ₂ H ₅	NH ₂		92

T A B L A 1 (Continuación)

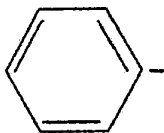
Ejemplo No.	R ¹	R ²	
3	CH ₃	NH ₂	
4	C ₂ H ₅	NH ₂	
5	C ₂ H ₅	NH ₂	
6	C ₄ H ₉	NH ₂	
7	C ₅ H ₁₁	NH ₂	
8	C ₂ H ₅	NH ₂	

R³

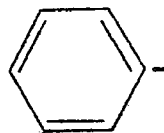
Punto de fusión
° C



135



101

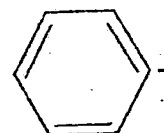


108

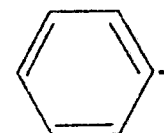
CF₃



120



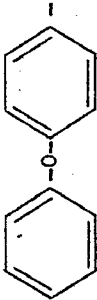
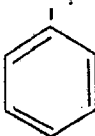
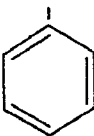
95



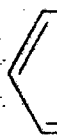


92

CF₃

T A B L A 1 (Continuación)

Ejemplo No.	R ¹	R ²	R ³	Punto de fusión ° C
9	H	NH ₂	C(CH ₃) ₃	58 - 61
10	C ₂ H ₅	NH ₂	C(CH ₃) ₃	114
11	CH(CH ₃) ₂	NH ₂	C(CH ₃) ₃	183
12	C ₂ H ₅	NH ₂		145
13	C ₂ H ₅	NHCH ₃	C(CH ₃) ₂	91
14	C ₂ H ₅	NHCH ₃		140
15	C ₆ H ₁₃	NHCH ₃		96

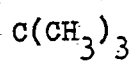
T A B L A 1 (Continuación)

Ejemplo No.	R ¹	R ²	
9	H	NH ₂	C(Cl)
10	C ₂ H ₅	NH ₂	C(Cl)
11	CH(CH ₃) ₂	NH ₂	C(Cl)
12	C ₂ H ₅	NH ₂	
13	C ₂ H ₅	NHCH ₃	C(Cl)
14	C ₂ H ₅	NHCH ₃	
15	C ₆ H ₁₃	NHCH ₃	

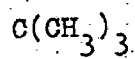
R³

Punto de fusión

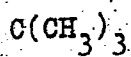
° C



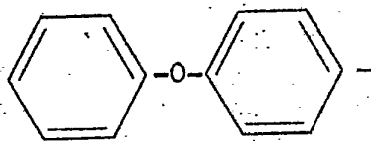
58 - 61



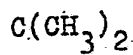
114



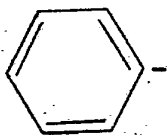
183



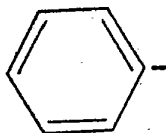
145



91

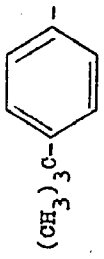
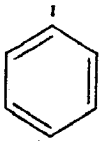
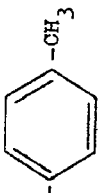

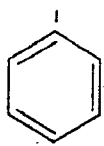
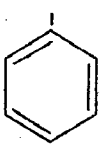


140


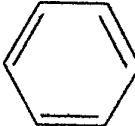

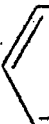



96

T A B L A 1 (Continuación)

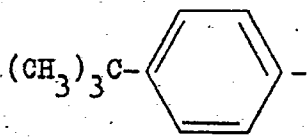
Ejemplo No.	R ¹	R ²	R ³	Punto de fusión ° C
16	CH ₃	NHCH ₃		134
17	C ₂ H ₅	NHCH ₂ CH ₂ OH		126
18	CH ₃	NHCH ₂ - 		119
19	CH ₃	N=C(CH ₃) ₂		147
20	C ₂ H ₅	N=C(CH ₃) ₂		100

T A B L A 1 (Continuación)

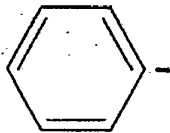
Ejemplo No.	R ¹	R ²	
16	CH ₃	NHCH ₃	(CH
17	C ₂ H ₅	NHCH ₂ CH ₂ OH	
18	CH ₃	NHCH ₂ -  -CH ₃	
19	CH ₃	N=C(CH ₃) ₂	
20	C ₂ H ₅	N=C(CH ₃) ₂	

R³

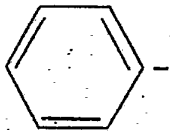
Punto de fusión
° C



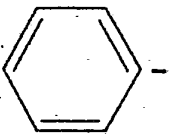
134



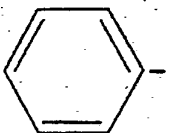
126



119



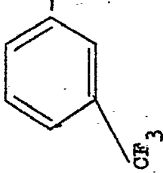
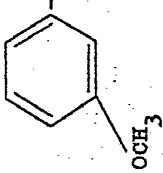

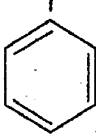

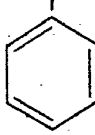
147



100

13

T A B L A 1 (Continuación)

Ejemplo No.	R ¹	R ²	R ³	Punto de fusión ° C
21	C ₂ H ₅	N=C(CH ₃) ₂		114
22	C ₂ H ₅	NH ₂		108
23	CH ₃	 NHCH ₂		79
24	 H	NH ₂		175 - 177

T A B L A 1 (Continuación)

Ejemplo No.	R ¹	R ²
----------------	----------------	----------------

21	C ₂ H ₅	N=C(CH ₃) ₂
----	-------------------------------	------------------------------------



22	C ₂ H ₅	NH ₂
----	-------------------------------	-----------------



23	CH ₃	NHCH ₂ -
----	-----------------	---------------------



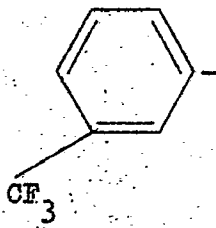
24		NH ₂
----	--	-----------------



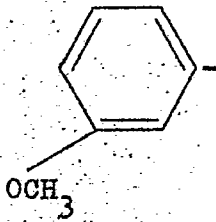
R³

Punto de fusión

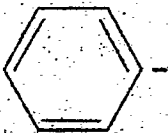
° C



114



108



79

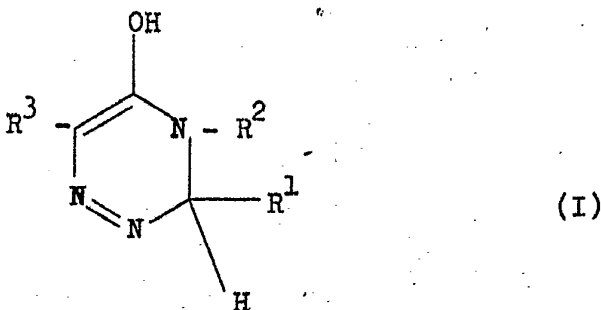


175 - 177

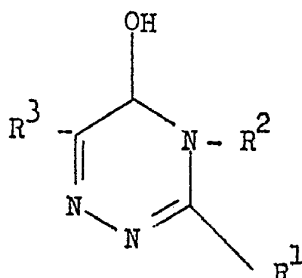
N O T A.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, --
5 son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no --
alteren su principio fundamental. También se hace constar --
que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 18 de septiembre de 1.973 bajo --
10 el número P 23 46 936.5, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y --
por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en --
España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 3,4-DIHIDRO-1,2,4-
-TRIACINAS; caracterizándose por lo siguiente:

15 1ª.- Procedimiento para preparar 3,4-dihidro-1,2,4-
-triacinas de fórmula:



25 en la que R¹ es alquilo ó cicloalquilo, R² es metilo, el grupo amino, alquilidenamino, metilamino, (β)-hidroxi-etilamino ó 2-furilmetilamino ó un grupo aralquilamino eventualmente sustituido, y R³ es alquilo ó arilo eventualmente sustituido, --
caracterizado porque 1,2,4-triacin-5-onas de fórmula:



5

en la cual R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados arriba defini-
dos, se reducen con borohidruro de sodio, en presencia de di-
solventes polares a temperaturas entre -10 y 25° C.

10

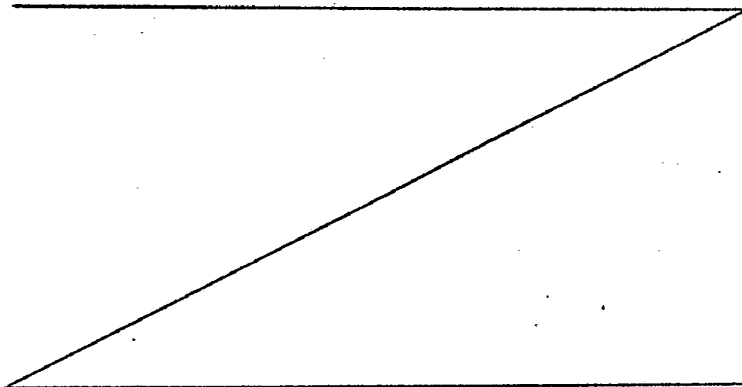
2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se lleva a cabo la reacción a temperatu-
ras entre -5 y 10° C.

15

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se aplican las 1,2,4-triacin-5-onas de fórmu-
la (II) y el borohidruro de sodio en la proporción molar -
de 1 : 1 hasta de 1 : 1,2.

20

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque, como disolvente polar, se aplica un al-
cohol, preferiblemente metanol.



5ª.- Procedimiento para preparar 3,4-dihidro-1,2,4-triacinas, tal y como queda sustancialmente destrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 17 SET. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. BÓRNEZ AGUILO Y MUÑOZ
F. p. Firmado: L. Costa Fernández

