

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
	(21) 476.217	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	21-10-1978	

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

PATENTE DE INVENCION

fe. 1-11-79

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
154.908/77	22-12-1977	Japón
4.245/78	20-1-1978	"
4.246/78	20-1-1978	"
90.343/78	26-7-1978	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL <i>C07D ; A01N</i>	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
 "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN DERIVADO DE 2,3-DICIANOPIRAZINA"

(71) SOLICITANTE (ES)
 KYOWA GAS CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (F6138-K8 (Kyogas)/ye)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
 8-2, 3-chome, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, Japón

(72) INVENTOR (ES)
 Tetsuo TAKEMATSU, Hirozo SEGAWA, Takamaro MIURA, Michio CHATANI, Akira NAKAMURA y Toshiei ATAKA

(73) TITULAR (ES)

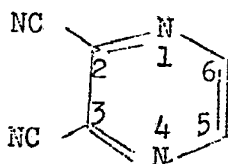
(74) REPRESENTANTE
 DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-70.733)

jga

1 Esta invención se refiere a nuevos derivados de
 pirazina, y más específicamente a nuevos derivados de 2,3-
 -dicianopirazina que tienen sustituyentes en las posicio-
 nes 5 y/ó 6, a un procedimiento para su preparación, y a
 5 su uso como herbicidas.

 Se conoce desde hace largo tiempo la 2,3-diciano-
 pirazina de la estructura siguiente, que tiene un grupo
 ciano (CN) en las posiciones 2 y 3 del anillo de pirazina.

10



(1)

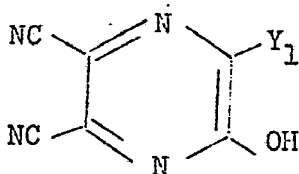
15

Poco trabajo se ha llevado a cabo sobre este compuesto de-
 bido en parte a su dificultad de síntesis, y sólo algunas
 comunicaciones han sido hechas sobre sus derivados que tie-
 nen un sustituyente en las posiciones 5 y/ó 6, de la 2,3-
 -dicianopirazina.

20

 Por ejemplo, la Publicación de la Patente Japone-
 sa, de libre disposición, No. 59379/75 describe derivados
 de 2,3-dicianopirazina de fórmula

25



(2)

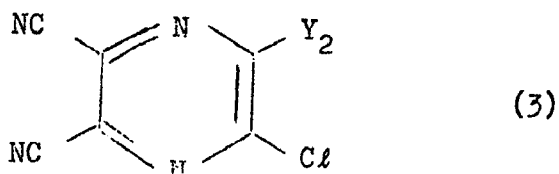
30

en la que Y₁ representa un grupo alcohol, arilo o carboxi-
 lo, y sugiere su utilidad como intermedios de síntesis en
 el campo de los medicamentos o colorantes. No obstante, es-
 ta Publicación no describe en absoluto nada acerca de su

1 utilidad como herbicidas.

Las Patentes de Estados Unidos 3.879.394 y 4.054.655 describen derivados de 2,3-diciano-5-cloropirazina de fórmula:

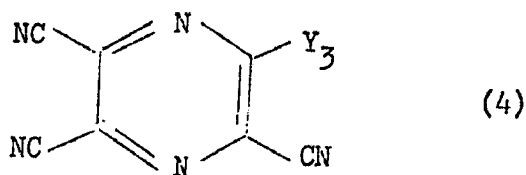
5



10 en la que Y_2 representa un grupo amino que está facultativamente substituido por un grupo alcoholo, alquencilo, alquinilo, cicloalcoholo, fenilo o bencilo; un procedimiento para su preparación; y su uso como agentes fluorescentes y fungicidas. Sin embargo, estas patentes no sugieren su
 15 utilidad como herbicidas.

La Patente de Estados Unidos 3.763.161 describe derivados de 2,3,5-tricianopirazina de la siguiente fórmula:

20

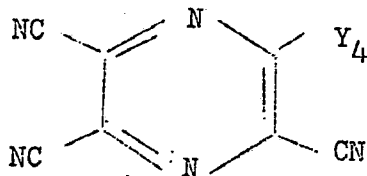


25 en la que Y_3 representa un grupo ciano, hidroxilo o amino; un procedimiento para su preparación, y su uso como agente retardador del crecimiento de plantas de hojas anchas. El compuesto de fórmula (4) que tiene por lo menos tres grupos ciano que atraen fuertemente electrones, son difíciles
 30 de producir a escala industrial debido a que su síntesis

1 lleva consigo etapas del proceso complicadas. Los experi-
mentos de los presentes inventores han conducido a la con-
firmación de que los efectos herbicidas de estos derivados
de triclanopirazina no son tan altos tanto sobre malas hier-
5 bas de hojas anchas como sobre otras malas hierbas.

Ohtsuka ha descrito la 2,3-diciano-5-amino-6-fe-
nilpirazina en J.Org.Chem., 41, 629 (1976), pero no ha su-
gerido su utilidad como herbicida.

La Patente de Estados Unidos 3.963.715 describe
10 que 2-(fenilo substituido con amino)triclanopirazinas de
fórmula:



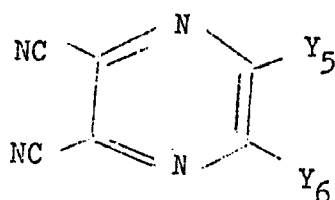
(5)

en la que Y_4 representa un grupo fenilo substituido con
amino, son útiles como colorantes y pigmentos. No obstante,
20 estos compuestos son difíciles de sintetizar, y su utili-
dad como herbicidas no se pretende en absoluto en esta Pa-
tente.

La Patente de Estados Unidos 2.200.689, R. P.
Linstead y otros, J.Chem.Soc., 1937, 911, V.H.Bredereck y
25 otros, Ann. Chem., 600, 95 (1956), y H.R. Rothkopf y otros,
Chem. Ber., 108, 875 (1975) describe derivados de 2,3-di-
cianopirazina del tipo representado por la fórmula siguien-
te:

30

15019



(6)

en la que Y₅ e Y₆ representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, o un grupo fenilo. Su actividad herbicida no está considerada en absoluto en estas referencias bibliográficas.

Es un objeto de esta invención proporcionar nuevos derivados de 2,3-dicianopirazina.

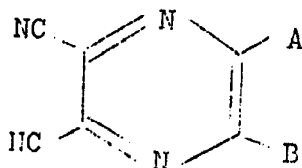
Otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos derivados de 2,3-dicianopirazina substituidos en las posiciones 5 y/ó 6, que tienen actividad herbicida superior.

Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento de preparación de tales nuevos derivados de 2,3-dicianopirazina.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un herbicida que contiene uno de tales nuevos derivados de 2,3-dicianopirazina.

Otros objetos y ventajas de esta invención se harán más evidentes de la descripción que figura seguidamente.

Según esta invención, se proporciona un derivado de 2,3-dicianopirazina de fórmula general



(I)

en la que A representa un átomo de hidrógeno, un grupo al-

1 cohilo inferior, un grupo fenilo sin substituir o substituido, un grupo bencilo, o un grupo de fórmula $-ZR_1$ en donde Z representa un átomo de oxígeno o azufre y R_1 representa un grupo alcoholo inferior sin substituir o substituido, un grupo alquenilo inferior, un grupo alquinilo inferior, un grupo fenilo sin substituir o substituido, o un grupo bencilo sin substituir o substituido; y B representa un átomo de halógeno, un grupo alcoholo que contiene por lo menos 3 átomos de carbono, un grupo fenilo que tiene un substituyente en la posición orto y/o meta del anillo de benceno, un grupo de fórmula ZR_1 en donde Z y R_1 son como se ha definido, o un grupo de fórmula $-N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$ en la que R_2 y R_3 , independientemente uno de otro, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo inferior sin substituir o substituido, un grupo alquenilo inferior, un grupo cicloalcoholo, un grupo fenilo sin substituir o substituido, o un grupo bencilo sin substituir o substituido, con la condición de que R_2 y R_3 no representen al mismo tiempo un átomo de hidrógeno, y R_2 y R_3 juntamente pueden formar un anillo heterocíclico de 3 a 7 eslabones, juntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, conteniendo facultativamente dicho anillo heterocíclico un heteroátomo adicional.

25 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que un grupo de derivados de 2,3-dicianopirazina de fórmula general (I) tienen muy buena actividad herbicida en el tratamiento del suelo de terrenos de cultivo sumergidos en agua, follaje de malas hierbas en el periodo de crecimiento, y el suelo de tierras altas de labor, y en el tratamiento del

1 -suelo de terrenos de cultivo sumergidos en agua, estos
compuestos tienden, por lo general, a formar una capa rígi
da tratada químicamente en la capa superficial del terreno,
y tienen la capacidad de reprimir excelentemente el creci-
5 miento de hierba de establo y otras malas hierbas anuales
y perennes, sin substancialmente fitotoxicidad para plan-
tas de arroz trasplantadas.

Los herbicidas proporcionados por esta invención
muestran sus efectos herbicidas de diversos modos, depen-
10 diendo de los tipos de los substituyentes en los derivados
de 2,3-dicianopirazina de fórmula (I). Algunos ocasionan
selectivamente clorosis y marchitez de las malas hierbas
que germinan desde la capa superficial del terreno de cul-
tivo sumergido. Algunos ponen de manifiesto la capacidad
15 de reprimir selectivamente el crecimiento de malas hierbas
en arrozales y campos de cultivo de trigo, sin que exista
substancialmente fitotoxicidad para el arroz o el trigo.
Los herbicidas de esta invención incluyen también aquellos
que exhiben efectos herbicidas sobresalientes como agentes
20 de tratamiento de suelos aplicados en pequeñas cantidades,
no solo en arrozales, sino también en zonas en que el con-
tenido de agua del suelo es relativamente pequeño, por
ejemplo, en tierras altas de labor.

Los herbicidas que contienen los compuestos de
25 esta invención como ingredientes activos tienen muy altos
valores de utilización en los campos agrícola y hortícola
debido a que pueden ser aplicados como herbicidas para an-
tes del brote y/o para después del brote, a campos de cul-
tivo de arroz y tierras altas de labor, tanto para trata-
30 miento de suelos como para el tratamiento de las hojas.

1 La expresión "grupo alcohol", usada en la presente Memoria Descriptiva y en las Reivindicaciones que
5 figuran como apéndice, significa un grupo hidrocarbonado saturado, lineal o ramificado, que no contiene más de 15
átomos de carbono, preferiblemente no más de 10 átomos de carbono, y más preferiblemente no más de 8 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, metilo, etilo, n- ó iso-propilo, n-, iso-, sec-, o terc-butilo, n- ó iso-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo y n-decilo.

10 La expresión "inferior", usada en la presente Memoria Descriptiva y en las reivindicaciones que figuran como apéndice, significa que los grupos o compuestos calificados por esta expresión contienen hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente hasta 4 átomos de carbono, y en especial y preferiblemente, hasta 3 átomos de carbono.

15 Los substituyentes en el anillo de benceno del grupo fenilo substituido pueden ser aquellos que se ven habitualmente en el campo de la química de los herbicidas. En la presente invención, es deseable cambiar los tipos de
20 los substituyentes en el anillo de benceno del grupo fenilo substituido según la posición substituyente del grupo fenilo sobre el anillo de pirazina.

(1) El substituyente sobre el anillo de benceno del grupo fenilo substituido definido por A incluye, por
25 ejemplo, átomos de halógeno, grupos alcohol inferior, grupos alcoxi inferior, y un grupo nitro, y el anillo de benceno puede ser substituido por 1 a 3 de tales substituyentes, preferiblemente sólo uno de tales substituyentes.

30 Cuando hay dos o más substituyentes, éstos pueden ser iguales o diferentes. Así, ejemplos específicos del "grupo fenil

1 lo sin substituir o substituido" definido para el grupo A,
 incluyen fenilo, m- ó p-fluorofenilo, m- ó p-clorofenilo,
 m- ó p-bromofenilo, m- ó p-yodofenilo, m- ó p-tolilo, m- ó
 5 p-metoxifenilo, 3,4-diclorofenilo, 3,5-diclorofenilo, 3,5-
 -dimetoxifenilo, y 3-metil-4-clorofenilo.

(ii) El substituyente sobre el anillo de benceno
 del "grupo fenilo que tiene un substituyente en la posición
 orto y/o meta sobre el anillo de benceno" definido para el
 grupo B, incluye, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos
 10 alcoholo inferior y grupos alcoxi inferior. Estos substituyentes
 pueden ocupar de una a tres de dos posiciones orto y
 dos posiciones meta del grupo fenilo, preferiblemente sólo
 una posición (o bien una de las posiciones meta u orto).
 Cuando hay dos o más substituyentes, éstos pueden ser igual
 15 les o diferentes. Así pues, ejemplos específicos del grupo
 fenilo substituido para B son o- ó m-clorofenilo, o- ó m-
 -bromofenilo, o- ó m-hidroxifenilo, o- ó m-tolilo, o- ó m-
 -etilfenilo, o- ó m-metoxifenilo, 2,3-diclorofenilo, 2,3-
 -dimetilfenilo, 3,5-dimetoxifenilo y 3-cloro-4-metilfenilo.

20 (iii) Ejemplos del substituyente sobre el anillo
 bencénico del grupo fenilo substituido definido por R_1 in-
 cluyen átomos de halógeno, grupos alcoholo inferior, gru-
 pos alcoxi inferior, un grupo carboxilo, grupos de sal car-
 boxilato, un grupo nitro, el grupo $-OCOR_4$, el grupo $-OCONHR_4$,

25 el grupo $-OCH_2COOH$, el grupo $-OCH-COOR_5$, el grupo $-NHCOOR_4$,

$$\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ -OCH-COOR_5 \end{array}$$
 el grupo $-NHCOR_4$, y el grupo $NHCONHR_4$, en donde R_4 y R_5 , in-
 dependientemente uno de otro, representan un grupo alcoholo
 inferior. El grupo fenilo puede estar substituido por 1
 30 a 3, preferiblemente 1 ó 2, de tales substituyentes. Cuando

1 hay dos o más substituyentes, éstos pueden ser iguales o
diferentes. Así, ejemplos específicos del "grupo fenilo sin
substituir o substituido" definido por R_1 son fenilo, o-,
m-, ó p-clorofenilo, o-, m- ó p-bromofenilo, o-, m- ó p-to-
5 lilo, o-, m- ó p-etilfenilo, o-, m- ó p-metoxifenilo, p-car-
boxifenilo, p-nitrofenilo, p-(acetiloxi)fenilo, p-(N-metil-
carbamoiloxi)fenilo, p-(carboximetoxi)fenilo, p-(acetilami-
no)fenilo, p-[1-(butoxicarbonil)etoxi]fenilo, p-(metoxi-
carbonilamino)fenilo, m-(dimetilamino)fenilo, 2,4- ó 3,4-
10 -diclorofenilo, 2,6-, 3,4- ó 3,5-dimetilfenilo, 2-metil-4-
-clorofenilo, 2-metil-6-clorofenilo, 3-metil-4-clorofenilo,
2-cloro-4-nitrofenilo, 2-metil-5-nitrofenilo, 3-metil-4-ni-
trofenilo, 2-metoxi-4-metilfenilo, 2-metoxi-4-carboxifeni-
lo, 2,4,5-triclorofenilo, y 2,4,6-triclorofenilo.

15 (iv) Ejemplos de los substituyentes en el anillo
de benceno del grupo fenilo substituido definidos por R_2
y R_3 son átomos de halógeno, grupos alcoholo inferior, gru-
pos alcoxi inferior, y grupos haloalcoholo. El grupo feni-
lo puede estar substituido por 1 a 3, preferiblemente 1 ó
20 2, de tales substituyentes. Cuando hay dos o más substit-
uyentes, éstos pueden ser iguales o diferentes. Así, ejem-
plos específicos del "fenilo sin substituir o substituido"
definido por R_2 y R_3 son fenilo, o-, m- ó p-clorofenilo,
o-, m- ó p-bromofenilo, o-, m- ó p-tolilo, o-, m- ó p-etil-
25 fenilo, p-n-butilfenilo, o-, m- ó p-metoxifenilo, o-, m- ó
p-etoxifenilo, m-trifluorometilfenilo, 3,4-diclorofenilo,
3,5-dimetilfenilo, y 2-metil-4-clorofenilo.

Substituyentes en el "grupo bencilo substituido"
son, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos alcoholo in-
ferior, grupos alcoxi inferior, un grupo carbonilo, o gru-
30

1 -pos de sal carboxilato. Son ejemplos específicos del "grupo bencilo sin substituir o substituido" bencilo, α -metilbencilo, o-, m- ó p-clorobencilo, m- ó p-metilbencilo y α -carboxibencilo.

5 El "átomo de halógeno" indica átomos de cloro, bromo, yodo y flúor. Por encima de todos, se prefieren cloro, bromo y flúor.

En el "grupo alcoxi inferior", el resto de alcohol puede ser lineal o ramificada. Ejemplos del grupo alcoxi inferior son metoxi, etoxi, n- ó iso-propoxi, n-, sec-, iso-, o terc-butoxi, y n-pentoxi. De éstos se prefiere el metoxi.

Un grupo trifluorometilo es especialmente preferido como el "grupo haloalcohol inferior".

15 Los substituyentes en la cadena alcohólica del "grupo alcohol inferior substituido" incluyen, por ejemplo, átomos de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, grupos de sal carboxilato, grupos alcóxicarbonilo inferior, un grupo ciano, un grupo amino, grupos mono- ó di-alcohol inferior amino, y grupos alcoxi inferior. El grupo alcohol inferior substituido puede contener uno o dos, deseablemente sólo uno, de tales substituyentes. Un grupo carboxilo y grupos alcóxicarbonilo inferior son especialmente adecuados como el substituyente del "grupo alcohol inferior substituido" para R_1 . Por otra parte, átomos de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, grupos alcóxicarbonilo inferior, y grupos alcoxi inferior, sobre todo, el grupo carboxilo, son adecuados como el substituyente en el "grupo alcohol inferior substituido" definido por los grupos R_2 y R_3 . Así, ejemplos específicos de tales grupos alcohol

1 inferior substituidos son carboximetilo, 1- ó 2-carboxi-
etilo, metoxicarbonilmetilo, etoxicarbonilmetilo, 1-etoxi-
carboniletilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 2-hidroxi-
2-hidroxi-n-propilo, 1,1-dimetil-2-hidroxi-
5 -hidroxi-
etilo, 2-dietilaminoetilo, 3-dietilamino-n-propilo, 1-car-
boxi-n-propilo, 1-carboxi-n-butilo, 1-carboxi-iso-propilo,
1-carboxi-n-pentilo, 1-carboxi-iso-pentilo, 1-carboxi-n-he-
10 xilo, 1-carboxi-3-metiltio-n-propilo, 1-carboxi-1-fenilme-
tilo, 1-carboxi-2-feniletilo, 1-carboxi-2-hidroxi-
2-carboxietilo, 3-carboxi-n-propilo, 1-metoxicarboniletilo,
1-metoxicarbonil-n-propilo, 1-etoxicarbonil-n-propil, 1-me-
toxicarbonil-n-butilo, 1-etoxicarbonil-n-butyl, cianometi-
15 lo, 1-cianoetilo, 1-ciano-n-propilo, 1,1-dimetil-1-cianome-
tilo, y 2-cianoetilo.

El "grupo alquenilo inferior" que puede ser li-
neal o ramificado, incluye, por ejemplo, alilo, metalilo y
2-butenilo. De éstos el alilo es el más adecuado.

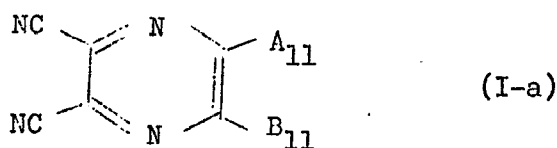
20 Un grupo 2-propinilo es el más adecuado como el
"grupo alquinilo inferior".

"Grupos cicloalcohilo" adecuados incluyen aque-
llos que contienen hasta 10 átomos de carbono, preferible-
mente 5 a 8 átomos de carbono. Son ejemplos específicos
ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, cicloheptilo,
25 y ciclooctilo. De éstos, el más preferido es el ciclohexilo.

El "anillo heterocíclico de 3 a 7 eslabones, for-
mado por R_2 y R_3 juntamente con el átomo de nitrógeno al
que están unidos, conteniendo facultativamente dicho anillo
heterocíclico un heteroátomo adicional" es preferiblemente
30 uno que contiene no más de 2, ventajosamente no más de 1,

1 -heteroátomos tales como un átomo de nitrógeno, oxígeno o
 azufre, además del átomo de nitrógeno al que están unidos
 R_2 y R_3 . Ejemplos de anillos heterocíclicos adecuados son
 etilenimino, pirrolidino, piperidino, hexametenimino,
 5 piperazino, imidazol-1-ilo, 2-metilimidazol-1-ilo, morfoli-
 no, tiomorfolino, y hexahidro-s-triazino. De éstos son los
 más adecuados etilenimino, pirrolidino, piperidino, hexame-
 tetilenimino, y morfolino.

Entre los derivados de 2,3-dicianopirazina de
 10 fórmula general (I), un grupo de compuestos preferidos está
 representado por la fórmula siguiente



15 donde A_{11} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alco-
 hilo inferior, un grupo fenilo, o un grupo bencilo, conte-
 niendo dicho grupo fenilo facultativamente substituido de
 1 a 3 substituyentes seleccionados entre el grupo que consta
 20 de átomos de halógeno, grupos alcoholo inferior, grupos
 alcoxi inferior y grupos nitro, y B_{11} representa un átomo
 de halógeno; un grupo alcoholo que contiene de 3 a 8 átomos
 de carbono; un grupo fenilo que tiene de 1 a 3 substituyen-
 tes seleccionados entre la clase que consta de átomos de
 25 halógeno, grupos hidroxilo, grupos alcoholo inferior y gru-
 pos alcoxi inferior en la posición orto y/o meta sobre el
 anillo de benceno; o un grupo de fórmula $-ZR_{11}$ ó $-N \begin{matrix} \nearrow R_{21} \\ \searrow R_{31} \end{matrix}$,
 en donde Z representa un átomo de oxígeno o azufre, R_{11} re-
 30 presenta un grupo alcoholo que contiene de 1 a 3 átomos de

1 — carbono, que puede tener un sustituyente seleccionado entre la clase que consta de un grupo carboxilo, y grupos al-

5 coxicarbonilo inferior, un grupo alilo, un grupo 2-propinilo, un grupo fenilo que puede contener de 1 a 3 sustituyentes seleccionados entre la clase que consta de átomos de halógeno, grupos alcoholo inferior, grupos alcoxi inferior, grupos nitro, grupos de la fórmula $-\text{OCOR}_4$, grupos de la fórmula $-\text{OCONHR}_4$, un grupo de la fórmula $-\text{OCH}_2\text{COOH}$, grupos

10 de la fórmula $-\text{OCHCOOR}_5$, grupos de fórmula $-\text{NHCOOR}_4$, grupos de fórmula $-\text{NHCOR}_4$ y grupos de fórmula $-\text{NHCONHR}_4$, en donde R_4 y R_5 , independientemente uno de otro, representan un grupo alcoholo inferior, o un grupo bencilo que puede estar substituido por un átomo de halógeno, y R_{21} y R_{31} ,

15 independientemente uno de otro, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo inferior que puede tener 1 ó 2 substituyentes seleccionados entre la clase que consta de átomos de halógeno, grupos fenilo, grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos ciano, grupos alcoxi inferior, grupos

20 dialcoholamino inferior y grupos alcoxycarbonilo inferior, un grupo alilo, un grupo fenilo que puede tener 1 ó 2 substituyentes seleccionados entre la clase que consta de átomos de halógeno y grupos alcoholo inferior, alcoxi inferior y trifluorometilo, o un grupo bencilo, con la condición de

25 que R_{21} y R_{31} no representen un átomo de hidrógeno a la vez, o el grupo de fórmula

$$-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_{21} \\ \text{R}_{31} \end{matrix}$$

es un grupo etil-

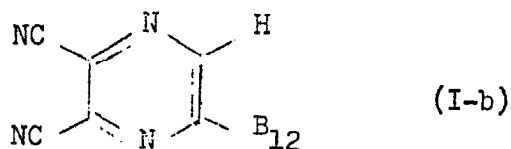
30 nimino, pirrolidino, piperidino, hexametenimino o morfolino.

30

Un grupo de compuestos preferidos incluye aquellos

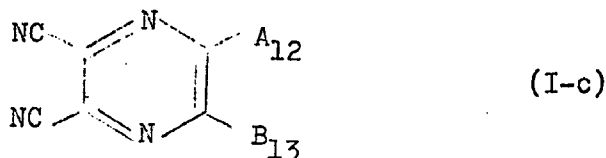
15019

1 de la siguiente fórmula:



5 en la que B₁₂ representa un átomo de cloro; un grupo alcohilo inferior contiene de 3 a 6 átomos de carbono; un grupo fenilo que tiene en la posición orto o en la posición
 10 meta un sustituyente seleccionado entre la clase que consta de átomos de cloro y bromo, y grupos hidroxilo, metilo y metoxi; un grupo alcoxi inferior que contiene 1 ó 2 átomos de carbono; un grupo aliloxi; un grupo 2-propiniloxi; un grupo fenoxi que puede tener 1 ó 2 sustituyentes seleccionados entre la clase que consta de un átomo de cloro,
 15 y grupos metilo, metoxi y nitro; un grupo etiltio; un grupo carboximetiltio; o un grupo feniltio que pueden tener un sustituyente seleccionado entre la clase que consta de un átomo de cloro y un grupo metilo.

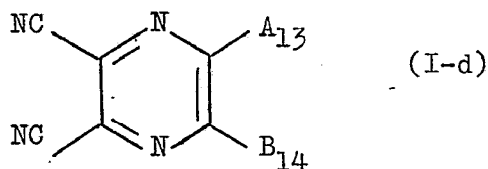
20 Otro grupo de compuestos preferidos incluye los de la fórmula siguiente:



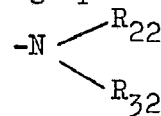
25 en la que A₁₂ representa un grupo alcohilo inferior, y B₁₃ representa un átomo de cloro o un grupo n-propilo, n-butilo, metoxi, etoxi, aliloxi, 2-propiniloxi, fenoxi, metiltio,
 30 etiltio, carboximetiltio, feniltio, benciltio, metilamino,

1 etilamino, n- ó iso-propilamino, n-, iso-, sec- ó terc-butilamino, dimetilamino, fenilamino o bencilamino. Preferidos entre los compuestos de fórmula (I-c) están (a) aquellos en que A_{12} representa un grupo metilo, y B_{13} representa un átomo de cloro, o un grupo n-propilo, n-butilo, aliloxi, 2-propinilo, metiltio, etiltio, carboximetiltio, feniltio, benciltio, etilamino, n- ó sec-butilamino, fenilamino o bencilamino; (b) aquellos en que A_{12} representa un grupo etilo, y B_{13} representa un átomo de cloro, o un grupo aliloxi, 2-propinilo, carboximetiltio o n-propilamino; (c) aquellos en que A_{12} representa un grupo n-propilo, y B_{13} representa un átomo de cloro, o un grupo aliloxi, 2-propinilo, metiltio, etiltio, carboximetiltio, etilamino, n-propilamino, o n-, sec-, o terc-butilamino; y (d) aquellos en que A_{12} representa un grupo n- ó iso-butilo, n-pentilo, ó n-hexilo, y B_{13} representa un átomo de cloro, o un grupo aliloxi, 2-propinilo, carboximetiltio, metilamino, etilamino o n-propilamino.

20 Todavía otro grupo de compuestos preferidos incluye aquellos de fórmula:



25 en la que A_{13} representa un grupo fenilo que puede tener 1 ó 2 sustituyentes seleccionados entre la clase que consta de átomos de halógeno y grupos alcohol inferior que contienen de 1 a 3 átomos de carbono; y B_{14} representa un átomo de cloro, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo metiltio, un grupo etiltio o un grupo de fórmula



1 en donde R_{22} y R_{32} , independientemente uno de otro, repre-
 sentan un átomo de hidrógeno; un grupo alcohol inferior
 que puede tener un sustituyente seleccionado entre la clase
 que consta de átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos
 5 alcoxi inferior, grupos carboxilo, grupos alcoxycarbonilo
 inferior; un grupo alilo; un grupo fenilo que puede tener
 un sustituyente seleccionado entre la clase que consta de
 átomos de halógeno, grupos alcohol inferior y grupos alco-
 xi inferior; o un grupo bencilo, con la condición de que
 10 R_{22} y R_{32} no representen al mismo tiempo un átomo de hidró-
 geno, o el grupo de la fórmula

$$\begin{array}{c}
 \text{R}_{22} \\
 \diagup \\
 \text{-N} \\
 \diagdown \\
 \text{R}_{32}
 \end{array}$$

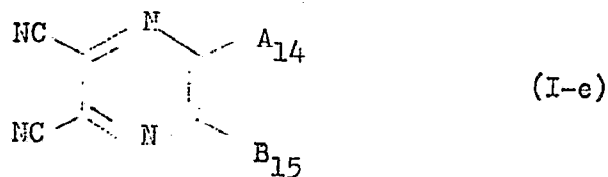
representa un grupo
 etilenimino, pirrolidino o piperidino. Son preferidos aqué-
 llos de fórmula (I-d), en los que A_{13} representa un grupo
 15 fenilo que puede estar sustituido por un sustituyente se-
 leccionado entre la clase que consta de átomos de flúor,
 cloro, bromo y yodo y un grupo metilo, en especial grupos
 fenilo, m-fluorofenilo, m-clorofenilo, m-bromofenilo, m-to-
 lilo ó p-tolilo; y B_{14} representa un átomo de cloro, o un
 20 grupo etilamino, n-propilamino, n- ó iso-butilamino, l-car-
 boxietilamino, l-carboxi-n-propilamino, l-carboxi-iso-butil-
 amino, l-carboxi-n-pentilamino, dimetilamino, dietilamino,
 N-metil-N-carboximetilamino, alilamino ó etilenimino. Más
 preferidos son aquéllos de fórmula (I-d), en la que A_{13} re-
 25 presenta un grupo fenilo, m-fluorofenilo, m-clorofenilo,
 m-bromofenilo, m-tolilo ó p-tolilo, y B_{14} representa un
 grupo etilamino, n-propilamino ó l-carboxi-n-propilamino.
 Son especialmente útiles aquellos compuestos de fórmula
 (I-d), en que A_{13} representa un grupo fenilo, m-fluorofeni-
 30 lo, m-clorofenilo, o m-tolilo, y B_{14} representa un grupo

1 n-propilamino.

5 Todavía otro grupo de compuestos preferidos de fórmula (I) incluye aquellos de fórmula (I) en que A representa un grupo bencilo, y B representa un grupo etilamino o dietilamino.

Todavía otro grupo de compuestos preferidos de fórmula (I) está constituido por aquéllos de la siguiente fórmula:

10



15 en donde A₁₄ representa un grupo alcoxi inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo aliloxi, un grupo 2-propiniloxi, un grupo fenoxi que puede tener 1 a 2 substituyentes seleccionados entre la clase que consta de átomos de cloro y grupos metilo, un grupo alcoholtilio inferior que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, un grupo feniltio o un grupo benciltio, y B₁₅ representa un átomo de cloro o un grupo etilamino o n-propilamino. Especies particularmente preferidas de fórmula (I-e) son aquellas en que

20 A₁₄ representa un grupo metoxi, etoxi, n- ó iso-propoxi, sec-butoxi, fenoxi, etiltio ó n- ó iso-propiltio, y B₁₅ representa un átomo de cloro.

25

Ejemplos típicos de los nuevos derivados de 2,3-dicianopirazina de la invención representados por la fórmula (I) (incluyendo las fórmulas (I-a), (I-b), (I-c), (I-d) y (I-e) incluyen los siguientes además de los compuestos Nos. 1 a 293 puestos de manifiesto en los Ejemplos 1 a

30

15019

- 1 -30 dados más adelante en esta Memoria.
- 2,3-Diciano-5-p-acetoxifenoxi-6-metilpirazina (p.f. 143-
-145°C); 2,3-diciano-5-(p-carboximetoxi)fenoxi-6-metilpirazina (p.f. 183-186°C); 2,3-diciano-5-p-hidroxifenoxi-6-n-propilpirazina (p.f. 146-148°C); 2,3-diciano-5-p-acetoxifenoxi-6-n-propilpirazina (p.f. 97-99°C); 2,3-diciano-5-p-(N-metilcarbamoiloxi)fenoxi-6-n-propilpirazina (p.f. 138-140°C); 2,3-diciano-5-(p-metoxicarbonilamino)fenoxi-6-etilpirazina (p.f. 200-202°C); 2,3-diciano-5-aliloxipirazina ($n_D^{20} = 1,5520$), 2,3-diciano-5-fenoxi-6-metilpirazina (p.f. 137-138,5°C); 2,3-diciano-5-fenetilamino-6-etilpirazina (p.f. 138-141,5°C); 2,3-diciano-5-n-pentilamino-6-n-propilpirazina (p.f. 83-85°C); 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-n-hexilpirazina (p.f. 81-83°C); 2,3-diciano-5-metilamino-6-iso-butilpirazina (p.f. 183-184°C); 2,3-diciano-5-metilamino-6-n-propilpirazina (p.f. 142-144°C); 2,3-diciano-5-p-acetoxifenoxi-6-n-butilpirazina (p.f. 84-86°C); 2,3-diciano-5-metilamino-6-n-pentilpirazina (p.f. 125-127°C); 2,3-diciano-5-benciloxi-6-n-butilpirazina (p.f. 91-93°C); 2,3-diciano-5-(carboximetilamino)pirazina (p.f. 130-139°C); 2,3-diciano-5-(o-metoxifenilamino)pirazina (p.f. 276-277°C); 2,3-diciano-5-pirrolidino-6-metilpirazina (p.f. 133-134°C); 2,3-diciano-5-etilenimino-6-metilpirazina (p.f. 82-84°C); 2,3-diciano-5-(p-etoxifenil)amino-6-metilpirazina (195-198,5°C); 2,3-diciano-5-(p-carboxifenoxi)pirazina (p.f. 221-223°C); 2,3-diciano-5-(m-dimetileminofenoxi)pirazina (p.f. 134-136°C); 2,3-diciano-5-(2-metoxi-4-metilfenoxi)pirazina (p.f. 140-141°C); 2,3-diciano-5-(2,4,5-triclorofenoxi)pirazina (p.f. 120-121°C); 2,3-diciano-5-(2,4,6-triclorofenoxi)pirazina (p.f. 160-162°C); 2,3-diciano-5-(1-etoxicarbonil)etoxi-6-p-

1 -tolilpirazina (p.f. 147-149°C); 2,3-diciano-5-(p-etoxicar-
bonil)fenoxi-6-p-clorofenilpirazina (p.f. 159-160°C); 2,3-
-diciano-5-benciltio-6-fenilpirazina (p.f. 35-39,5°C); 2,3-
5 -diciano-5-p-clorobenciltio-6-fenilpirazina (p.f. 116,5-
-117,5°C); 2,3-diciano-5-cloro-6-(benciltio)pirazina (p.f.
100-135°C); 2,3-diciano-5-cloro-6-(p-clorobenciltio)pira-
zina (p.f. 76,5-82,5°C); 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-(4-
-cloro-3-metilfenoxi)pirazina (p.f. 151-152°C); 2,3-dicia-
no-5,6-bis(m-nitrofenoxi)pirazina (p.f. 235°C desc.); 2,3-
10 -diciano-5-(α -metilbencil)amino-6-n-propilpirazina (p.f.
84-86°C); 2,3-diciano-5-fenilamino-6-bencilpirazina (p.f.
192-193°C), y 2,3-diciano-5-bencilamino-6-bencilpirazina
(p.f. 175-177°C).

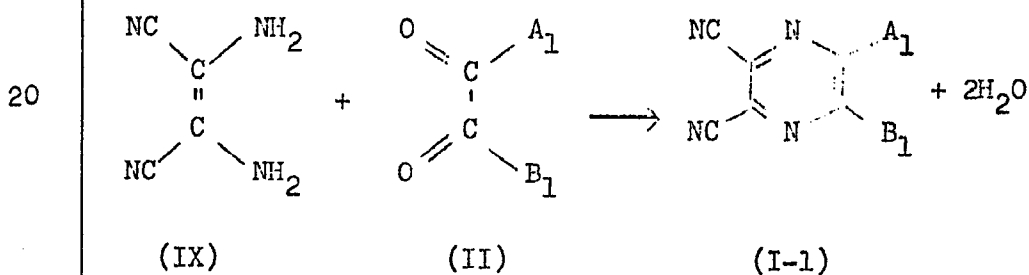
15 Los 22 compuestos siguientes son los más preferi-
dos en esta invención debido a sus actividades herbicidas
especialmente sobresalientes.

2,3-Diciano-5-etilamino-6-fenilpirazina; 2,3-diciano-5-n-
-propilamino-6-fenilpirazina; 2,3-diciano-5-(1-carboxi-n-
-propil)amino-6-fenilpirazina; 2,3-diciano-5-etilamino-6-
20 (m-clorofenil)pirazina; 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-(m-
-clorofenil)pirazina; 2,3-diciano-5-(1-carboxi-n-propil)-
amino-6-(m-clorofenil)pirazina; 2,3-diciano-5-etilamino-6-
-(m-fluorofenil)pirazina; 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-(m-
-fluorofenil)pirazina; 2,3-diciano-5-etilamino-6-(m-bromo-
25 fenil)pirazina; 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-(m-bromo-
fenil)pirazina; 2,3-diciano-5-(1-carboxi-n-propil)amino-6-(m-
-bromofenil)pirazina; 2,3-diciano-5-etilamino-6-m-tolilpi-
razina; 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-m-tolilpirazina; 2,3-
-diciano-5-etilamino-6-p-tolilpirazina; 2,3-diciano-5-n-pro-
30 pilamino-6-p-tolilpirazina; 2,3-diciano-5-aliloxi-6-metil-

1 -pirazina; 2,3-diciano-5-aliloxi-6-etilpirazina; 2,3-dicia-
no-5-aliloxi-6-n-propilpirazina; 2,3-diciano-5-(2-propini-
loxi)-6-n-propilpirazina; 2,3-diciano-5-aliloxi-6-n-butil-
pirazina; 2,3-diciano-5-(2-propiniloxi)-6-n-butilpirazina;
5 y 2,3-diciano-5-aliloxi-6-isobutilpirazina.

Según esta invención, los nuevos derivados de
2,3-diciano-pirazina de fórmula (I) pueden ser preparados
mediante métodos descritos seguidamente.

[I] Un compuesto de fórmula (I) en el que A
10 representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alcoholo infe-
rior, un grupo fenilo sin substituir o substituido, o un
grupo bencilo, y B representa un grupo alcoholo que contie-
ne por lo menos 3 átomos de carbono o un grupo fenilo que
tiene un substituyente en posición orto y/o meta del anillo
15 de benceno, puede ser preparado condensando diaminomaleoni-
trilo de fórmula (IX) con un compuesto dicarbonílico de
fórmula (II) según el esquema de reacción siguiente:



25 en donde A₁ representa un átomo de hidrógeno, o un grupo
alcoholo inferior, un grupo fenilo sin substituir o substi-
tuido, o un grupo bencilo, y B₁ representa un grupo alcoholo
que contiene por lo menos 3 átomos de carbono o un grupo
fenilo que tiene un substituyente en la posición orto y/o
30 meta del anillo de benceno.

1 La condensación entre el diaminomaleonitrilo
(IX) y el compuesto dicarbonílico (II) puede ser llevada a
cabo habitualmente poniéndoles en contacto en un disolven-
te inerte, por ejemplo agua, un alcohol tal como metanol,
5 etanol o propanol, un éter tal como tetrahidrofurano o dio-
xano, o un nitrilo tal como acetonitrilo.

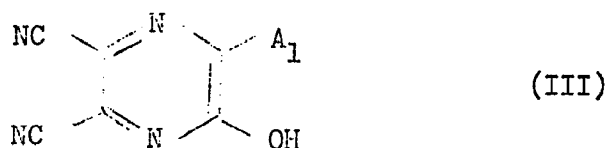
La temperatura de reacción no es crítica, y puede
variarse ampliamente según los tipos del compuesto dicar-
bonílico y el disolvente. Pueden usarse temperaturas bajas
10 tales como temperatura ambiente, pero preferiblemente, la
reacción se lleva a cabo a una temperatura de 40°C por lo
menos, en especial a una temperatura comprendida entre
60°C y la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción.

La proporción entre el diaminomaleonitrilo (IX)
15 y el compuesto dicarbonílico (II) no está restringida en
particular, y puede variarse según sea necesario. Por lo
general, es ventajoso usar aproximadamente 1 mol o ligeram-
ente más de 1 mol (hasta aproximadamente 1,5 moles) del
compuesto dicarbonílico (II) por mol del diaminomaleonitri-
lo (IX).
20

La reacción de condensación tiene lugar en ausen-
cia de catalizador. Pero si se desea, puede usarse como ca-
talizador una pequeña cantidad de un ácido protónico tal
como ácido clorhídrico, sulfúrico o acético. El uso del
25 catalizador puede acortar el tiempo de reacción.

El compuesto de fórmula (I-1) puede ser separado
de la mezcla de reacción, y purificado mediante métodos co-
nocidos per se tales como filtración, destilación, extrac-
ción, cromatografía, recristalización o combinaciones de
30 éstos.

1 [II] Un compuesto de fórmula (I) en la que A
 representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alcoholo in-
 ferior, un grupo fenilo sin substituir o substituido, o un
 grupo bencilo, y B representa un átomo de halógeno, puede
 5 ser preparado halogenando un compuesto de fórmula

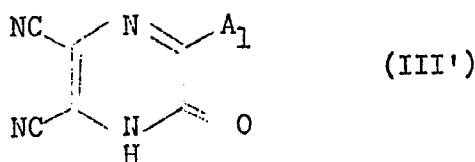


10

en donde A₁ es como se ha definido anteriormente, obtenido
 a partir de un ácido α-cetocarboxílico conocido y diamino-
 maleonitrilo, del mismo modo descrito en [I] anterior.

Los compuestos de fórmula (III) pueden ser expre-
 15 sados también mediante la fórmula (III') siguiente, debido
 a la tautomería ceto-enólica. No obstante en la presente
 Solicitud de Patente, todos estos compuestos se expresan
 mediante la fórmula (III).

20



La halogenación del compuesto (III) puede efectuar
 25 se tratándole con un agente de halogenación en ausencia de
 un disolvente o en un disolvente inerte. Son ejemplos de
 disolventes inertes adecuados que pueden ser usados hidro-
 carburos halogenados tales como cloruro de metileno, diclo-
 roetano, cloroformo o tetracloruro de carbono, hidrocarbu-
 30 ros aromáticos tales como benceno, tolueno o xileno, y éte-

1 res tales como dioxano.

5 Todos los compuestos que se usan frecuentemente para convertir grupos hidroxilo en átomos de halógeno, pueden ser usados como agentes de halogenación en la reacción anterior. Son ejemplos de agentes de halogenación adecuados pentahaluros de fósforo tales como pentacloruro de fósforo o pentabromuro de fósforo, oxihaluros de fósforo tales como oxiclорuro de fósforo u oxibromuro de fósforo, y haluros de tionilo tales como cloruro de tionilo. Son especial-
10 mente ventajosos el oxiclорuro de fósforo, el oxibromuro de fósforo y el cloruro de tionilo.

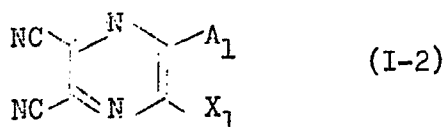
15 La cantidad del agente de halogenación no es crítica. Ventajosamente, se usa en una cantidad de por lo menos 1 equivalente, de preferencia de 1,5 a 30 equivalentes, por mol del compuesto de fórmula (III). En particular, puede usarse un agente de halogenación que sea líquido a temperatura ambiente tal como oxiclорuro de fósforo, en gran exceso, para hacer que sirva también de disolvente.

20 La reacción de halogenación puede llevarse a cabo por lo general a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción, preferiblemente a una temperatura comprendida entre unos 50°C y la temperatura del reflujo de la mezcla de reacción. Si se desea, la reacción de halogenación puede favorecerse por una base orgánica tal como piridina, trietilamina, o N,N-dimetilanilina. La cantidad de la base orgánica no es crítica, y habitualmente se usa en una cantidad de diversos tantos por cientos hasta substancialmente una cantidad equimolar, basada en el compuesto de fórmula
25 (III).
30

1 Cuando se usa cloruro de tionilo como agente de halogenación, puede usarse como catalizador una amida tal como dimetilformamida en una cantidad comprendida entre el 1 y el 5% en peso, basado en el compuesto de fórmula (III).

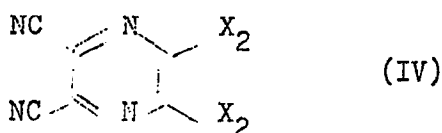
5 Bajo estas condiciones, la reacción de halogenación puede ser completada habitualmente entre 1 y 5 horas.

El compuesto de fórmula:



15 en donde X_1 representa un átomo de halógeno, y A_1 es como se ha definido anteriormente, así preparado, puede ser separado de la mezcla de reacción y purificado mediante métodos conocidos per se, tales como filtración, destilación, extracción, cromatografía, recristalización y combinaciones de ellos.

20 [III] Un compuesto de fórmula (I) en la que A representa un grupo de fórmula $-ZR_1$ (Z y R_1 son como se ha definido anteriormente), y B representa un átomo de halógeno, puede ser preparado haciendo reaccionar una 2,3-diciano-5,6-dihalopirazina de fórmula general



en donde X_2 representa un átomo de halógeno, con un compuesto de fórmula



1 en donde A_2 representa un grupo de fórmula $-ZR_1$, en la que Z y R_1 son como se ha definido anteriormente.

5 La reacción del compuesto de fórmula (IV) con el compuesto de fórmula (V) puede llevarse a cabo por lo general en un disolvente inerte, por ejemplo cetonas tales como acetona, metil-etil-cetona, éteres tales como tetrahidrofurano o dioxano, e hidrocarburos tales como benceno, tolueno o xileno.

10 La cantidad del compuesto (V) que ha de usarse no está restringida en particular. Por lo general, es deseable usar el compuesto de fórmula (V) en una cantidad comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 1,1 moles por mol del compuesto de fórmula (IV).

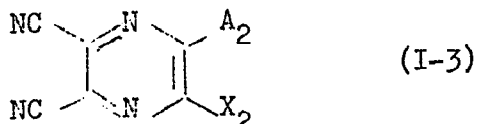
15 Deseablemente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente de fijación de ácido, por ejemplo una base inorgánica u orgánica tal como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, piridina o trietilamina. Ventajosamente, la base se usa en una cantidad comprendida entre 1 mol y ligeramente más de 1 mol por mol del compuesto de fórmula (V).

20 La temperatura de reacción no es crítica, y puede variarse ampliamente dependiendo de los tipos de los reactivos. Por lo general, se prefieren temperaturas relativamente bajas inferiores a 100°C aproximadamente, y el uso de temperatura ambiente o de temperaturas más bajas es ventajoso. Cuando el compuesto de fórmula (V) es un fenol, un tiol o un tiofenol, se forma como sub-producto una gran cantidad de un compuesto de fórmula (IV) en el que ambos átomos de halógeno, en las posiciones 5 y 6 del anillo de pirazina, están substituidos. Es muy deseable en este caso,

1 -llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, y habitual-
 mente, se añade a una temperatura comprendida entre -15°C
 y 0°C una solución acuosa de la base orgánica o inorgáni-
 ca antes citada, a una mezcla del compuesto de fórmula (IV)
 5 y el fenol, tiol o tiofenol de fórmula (V). Bajo las condi-
 ciones anteriores, la reacción puede terminarse habitual-
 mente entre 1 y 5 horas.

10 Cuando el compuesto de fórmula (V) es un alcohol,
 puede ser usado en un gran exceso para hacer que sirva
 también de disolvente. En este caso, el compuesto de fórmu-
 la (I) puede producirse selectivamente efectuando la reac-
 ción a una temperatura comprendida entre 60°C y la tempe-
 ratura del reflujo de la mezcla de reacción durante 5 a 20
 horas.

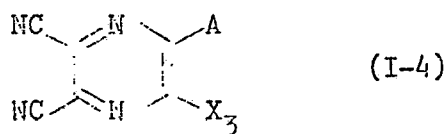
15 El compuesto resultante de fórmula



20 en donde A_2 y X_2 son como se ha definido anteriormente,
 puede ser separado y purificado mediante procedimientos co-
 nocidos tales como filtración, destilación, extracción,
 cromatografía, recristalización, o combinaciones de ellos.

25 [IV] Un compuesto de fórmula (I) en donde A
 es como se ha definido anteriormente en esta Memoria, y B
 representa un grupo de fórmula $-\text{ZR}_1$ ó $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array}$ en donde
 Z, R_1 , R_2 y R_3 son como se ha definido anteriormente en es-
 ta Memoria, puede ser producido con rendimiento elevado ha-
 ciendo reaccionar un compuesto de fórmula general

30



5 en la que A es como se ha definido anteriormente, y X₃ representa un átomo de halógeno, con un compuesto de fórmula



10 en donde B₂ representa un grupo de fórmula -ZR₁ ó -N $\begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$ en donde Z, R₁, R₂ y R₃ son como se ha definido anteriormente.

15 La reacción del compuesto de fórmula (I-4) con el compuesto de fórmula (VI) puede llevarse a cabo, en general, en un disolvente inerte, por ejemplo cetonas tales como acetona o metil-isobutil-cetona, éteres tales como tetrahidrofurano o dioxano, ésteres tales como acetato de etilo o acetato de butilo, hidrocarburos clorados tales como cloroformo o tricloroetileno, o hidrocarburos tales como hexano, heptano, benceno o tolueno. En particular, es
20 adecuado usar acetona, tetrahidrofurano, dioxano o benceno en una cantidad de 1 a 100 partes en peso, ventajosamente de 20 a 50 partes en peso, basado en el peso del compuesto de fórmula (I-4).

25 La reacción puede llevarse a cabo también en un sistema homogéneo o heterogéneo usando una mezcla de agua y el disolvente orgánico puesto antes de ejemplo.

30 La temperatura de reacción no es crítica, y puede variarse ampliamente según los tipos de los reactivos usados. Por lo general, se prefieren temperaturas relativamente bajas o inferiores a aproximadamente 80°C, y es ven-

1 -tajoso el uso de temperatura ambiente o temperaturas más
bajas.

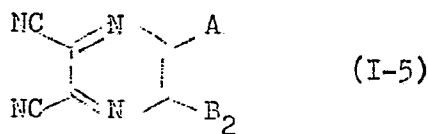
Las cantidades del compuesto de fórmula (VI) no
están restringidas en particular, y pueden variar amplia-
5 mente. Por lo general, puede usarse en una cantidad entre
aproximadamente 1 mol y ligeramente más de 1 mol (habitual-
mente hasta aproximadamente 2 moles, en especial hasta 1,5
moles) por mol del compuesto de fórmula (I-4).

La reacción entre el compuesto de fórmula (I-4)
10 y el compuesto de fórmula (VI) es una reacción de conden-
sación que lleva consigo deshidrohalogenación. Habitualmen-
te, es ventajoso añadir como agente de fijación de haluro
de hidrógeno, una cantidad equivalente hasta una cantidad
ligeramente en exceso (preferiblemente hasta aproximadamen-
15 te 2 equivalentes) de una base orgánica tal como piridina
o una amina terciaria (p.e. trietilamina o N,N-dimetilani-
lina), o una base inorgánica tal como un hidróxido de metal
alcalino (p.e. hidróxido de sodio) o un carbonato de metal
alcalino (p.e. carbonato de sodio). Cuando el compuesto de
20 fórmula (VI) es una amina, puede hacerse que sirva también
como agente de fijación de haluro de hidrógeno usándole en
una cantidad de por lo menos 2 moles por mol del compuesto
de fórmula (I-4).

La reacción se lleva a cabo generalmente mezclan-
25 do los compuestos de fórmula (I-4) y (VI) y el agente de
fijación de haluro de hidrógeno, y manteniendo la mezcla a
la temperatura de reacción antes citada durante un tiempo
comprendido entre aproximadamente 10 minutos y hasta apro-
ximadamente 2 horas.

30 El compuesto resultante de fórmula general

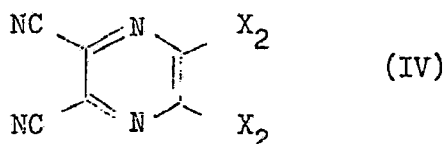
1



5 en donde A y B₂ son como se ha definido anteriormente, puede ser separado y purificado mediante procedimientos conocidos tales como filtración, destilación, extracción, cromatografía, recristalización o combinaciones de éstos.

10 $\square V \square$ Un compuesto de fórmula (I) en donde A y B representan un grupo de fórmula -ZR₁ en la que Z y R₁ son como se ha definido anteriormente aquí, puede ser producido con buen rendimiento haciendo reaccionar una 2,3-diciano-5,6-dihalopirazina de fórmula general

15



20 en donde X₂ es como se ha definido anteriormente, con un compuesto de fórmula



en donde A₂ es como se ha definido anteriormente aquí.

25 La reacción del compuesto de fórmula (IV) con el compuesto de fórmula (V) puede llevarse a cabo substancialmente del mismo modo descrito en la sección $\square III \square$ anterior, excepto que el compuesto de fórmula (V) se usa en una cantidad de por lo menos 2 moles por mol del compuesto de fórmula (IV).

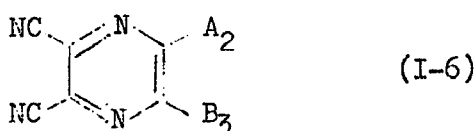
30

Por ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo

15019

añadiendo el agente de fijación de ácido antes citado a una solución de los compuestos de fórmulas (IV) y (V) en el citado disolvente, a una temperatura comprendida entre -5 y 20°C. La cantidad del agente de fijación de ácido está comprendida entre 1 mol y ligeramente más de 1 mol por mol del compuesto de fórmula (V).

El compuesto que resulta, de fórmula



10

en donde B₃ es el mismo que A₂, y A₂ es como se ha definido anteriormente en esta Memoria, puede ser separado y purificado mediante procedimientos conocidos tales como filtración, destilación, extracción, cromatografía, recristalización, o combinaciones de ellos.

15

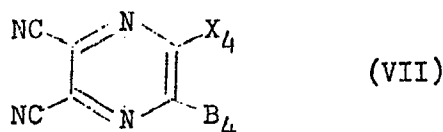
[VI] Un compuesto de fórmula (I) en donde A representa un grupo de fórmula -ZR₁ y B representa un grupo

20

de fórmula $-N \begin{cases} R_2 \\ R_3 \end{cases}$ en la que Z, R₁, R₂ y R₃ son como

se ha definido anteriormente aquí, puede ser preparado mediante el procedimiento descrito en la sección [IV] anterior. Como alternativa, puede ser obtenido ventajosamente con buen rendimiento haciendo reaccionar un compuesto de fórmula general

25



30

en la que X₄ representa un átomo de halógeno, y B₄ representa

1 ta un grupo de fórmula $-N \begin{cases} R_2 \\ R_3 \end{cases}$ en la que R_2 y R_3 son co-
mo aquí se ha definido anteriormente, preparado a partir
de la 2,3-diciano-5,6-dihalopirazina de fórmula (IV), y un
5 compuesto de fórmula



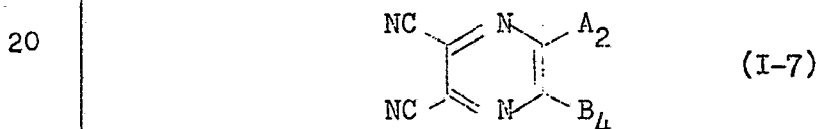
en donde B_4 es como aquí se ha definido anteriormente, de
un modo similar al del procedimiento descrito en [III],
10 con un compuesto de fórmula



en donde A_2 es como se ha definido anteriormente en esta
Memoria.

15 La reacción del compuesto de fórmula (VII) con
el compuesto de fórmula (V) puede ser llevada a cabo del
mismo modo descrito en [IV] anterior.

El compuesto resultante, de fórmula general



en donde A_2 y B_4 son como aquí se ha definido anteriormen-
te, puede ser separado y purificado mediante procedimientos
25 conocidos tales como filtración, destilación, extracción,
cromatografía, recristalización, o combinaciones de ellos.

La producción de los compuestos de fórmula (I)
proporcionados por esta invención, se ilustra con mayor
detalle mediante los siguientes Ejemplos.

30

15019

1 Ejemplo 1

Preparación de 2,3-diciano-5-isopropilpirazina:-

Se disolvió en 1 ml de agua y 40 ml de dioxano,
dióxido de selenio (5,72 g; 0,05 moles). La solución se
5 calentó a una temperatura entre 40 y 50°C, y, con agitación,
se añadieron 4,31 g (0,05 moles) de 3-metilbutanal. La
mezcla se calentó a reflujo con agitación durante 4 horas.
El selenio metálico precipitado se separó por filtración.
A la mezcla de reacción se añadieron 5,40 g (0,05 moles)
10 de diaminomaleonitrilo y 1 ml de ácido acético, y la mezcla
se calentó a reflujo durante 3 horas. Después de la reac-
ción, el disolvente se separó por destilación a presión re-
ducida. El residuo se extrajo con 200 ml de benceno, y la
materia oleosa insoluble en benceno fue separada. La solu-
15 ción bencénica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro,
y el disolvente se destiló a presión reducida obteniéndose
10,70 g de un líquido de color pardo. El líquido fue cro-
matografiado en una columna que contenía 100 g de gel de
sílice, usando como eluyente benceno-n-hexano (proporción
20 en volumen 4:1), obteniéndose 5,50 g de un líquido de color
amarillo. El líquido resultante fue cromatografiado poste-
riormente en una columna que contenía 80 g de gel de síli-
ce usando benceno-n-hexano (proporción en volumen 1:1) como
eluyente, obteniéndose 3,40 g (rendimiento 40%) de 2,3-di-
25 ciano-5-isopropilpirazina.

$$n_D^{25} = 1,5308$$

Análisis elemental para $C_9H_8N_4$:

Calculado: C, 62,78; H, 4,68; N, 32,54

Encontrado: C, 62,60; H, 4,85; N, 32,50

30 IR (neto) cm^{-1} $\nu_{C \equiv N}$ 2240

1 RMN (CDCl_3) δ ppm 8,85 (s. 1H) 3,36 (m. 1H)
1,42 (d 6H)

Mediante el Ejemplo 1 y procedimientos similares,
5 fueron sintetizados los compuestos Nos. 1 a 10, 87 y 88 de
la Tabla 1.

Ejemplo 2

Preparación de 2,3-diciano-5-(m-metoxifenil)pirazina:-

10 Se disolvió en 1 ml de agua y 50 ml de dioxano,
dióxido de selenio (5,72 g; 0,05 moles) y después de añadir
7,5 g (0,05 moles) de m-metoxiacetofenona, la mezcla se ca-
lentó a reflujo con agitación durante 3,5 horas. La mezcla
15 se filtró en caliente y el selenio metálico precipitado se
separó. Después se añadieron 5,0 g de diaminomaleonitrilo
y 1 ml de ácido acético, y la mezcla se agitó a 90°C duran-
te 1 hora. Después de la reacción, la mezcla de reacción se
enfrió a temperatura ambiente. La recristalización de los
cristales precipitados en etanol proporcionó 6,9 g (rendi-
20 miento a 58%) de 2,3-diciano-5-(m-metoxifenil)pirazina.

Punto de fusión: 139-140°C

Análisis elemental para $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$:

Calculado: C, 66,10; H, 3,41; N, 23,72

Encontrado: C, 66,32; H, 3,15; N, 23,51

25 IR (KBr) cm^{-1}) $\text{C}\equiv\text{N}$ 2240

Mediante el Ejemplo 2 y procedimientos similares,
fueron sintetizados los compuestos Nos. 11 y 19 de la Tabla
1.

Ejemplo 3

30 Preparación de 2,3-diciano-5-cloropirazina:-

1 Se disolvió 2,3-diciano-5-hidroxipirazina (7,30
g; 0,05 moles) en 70 g (0,59 moles) de cloruro de tionilo,
y la solución se enfrió a una temperatura entre 0 y 5°C.
Con agitación, se añadieron gota a gota durante un periodo
5 de 15 minutos 4,80 g (0,06 moles) de piridina. Después, se
agitó la mezcla a 70°C durante 2 horas. Después de la reac-
ción, el exceso de cloruro de tionilo fue separado por des-
tilación a presión reducida, y el residuo se extrajo con
150 ml de cloroformo. La solución clorofórmica se lavó dos
10 veces con 50 ml de agua y se secó sobre cloruro de calcio
anhidro, y luego se destiló el disolvente obteniéndose un
sólido rojo. Por recristalización del sólido en benceno se
obtuvieron 6,30 g (rendimiento 77%) de 2,3-diciano-5-cloro-
pirazina.

15

Punto de fusión: 89 - 90°C

Análisis elemental para $C_6H_4N_4Cl$:

Calculado: C, 43,79; H, 0,61; N, 34,05

Encontrado: C, 43,75; H, 0,61; N, 34,13

IR (KBr) cm^{-1} $\nu_{C\equiv N}$ 2230

20

Ejemplo 4

Preparación de 2,3-diciano-5-cloro-6-n-pentilpi-
razina:-

25

n-Hexanoato de etilo y oxalato de dietilo fueron
sometidos a condensación de Claisen y después hidrolizados
para formar ácido 2-oxo-n-hexanoico. Este producto se con-
densó entonces con diaminomaleonitrilo formando 9,1 g
(0,042 moles) de 2,3-diciano-5-hidroxi-6-n-pentilpirazina
(p.f. 61-64°C). El producto se disolvió en 120 g de oxiclo-
30 ruro de fósforo y se añadieron 3,32 g (0,042 moles) de pi-

1 -ridina. La mezcla se calentó a reflujo durante 5 horas y
después se trató del mismo modo indicado en el Ejemplo 3,
y el producto oleoso resultante se concentró a presión re-
ducida. El producto resultante se cromatografió en una co-
5 lumna de gel de sílice con benceno como eluyente obtenién-
dose 6,0 g (rendimiento 61%) de 2,3-diciano-5-cloro-6-n-pen-
tilpirazina en forma de un líquido amarillo.

$$n_D^{25} = 1,5349$$

Análisis elemental para $C_{11}H_{11}N_4Cl$:

10 Calculado: C, 56,30; H, 4,73; N, 23,87

Encontrado: C, 56,57; H, 4,60; N, 23,52

IR (KBr) cm^{-1}) $C \equiv N$ 2230.

Los compuestos Nos. 20 a 28 mostrados en la Ta-
bla 1 fueron sintetizados mediante los Ejemplos 3 y 4 y
15 procedimientos similares.

Ejemplo 5

Preparación de 2,3-diciano-5-cloro-6-fenilpirazi-
na:-

20 (1) Síntesis de 2,3-diciano-5-hidroxi-6-fenilpi-
razina

Diaminomaleonitrilo (5,40 g; 0,05 moles) y 7,50
g (0,05 moles) de ácido benzoilfórmico fueron introducidos
en 50 ml de una solución acuosa 2N de ácido clorhídrico.
25 La mezcla se agitó a 20-30°C durante 30 minutos, y se
agitó posteriormente a 70-80°C durante 2 horas. La mezcla
se enfrió entonces a temperatura ambiente. El precipitado
formado se recogió por filtración, se lavó tres veces con
40 ml de agua y se secó a presión reducida obteniéndose
30 10,0 g (rendimiento 90%) de 2,3-diciano-5-hidroxi-6-fenil-

1 -pirazina.

Punto de fusión: 221-223°C (se descompone)

Análisis elemental para $C_{12}H_6N_4O$:-

Calculado: C, 64,86; H, 2,72; N, 25,21

5 Encontrado: C, 65,02; H, 2,54; N, 25,20

IR (KBr) cm^{-1} ν_{OH} 2800-2500 $\nu_{C\equiv N}$ 2240

(2) Síntesis de 2,3-diciano-5-cloro-6-fenilpirazina

10 La 2,3-diciano-5-hidroxi-6-fenilpirazina (7,00 g; 0,0315 moles) se disolvió en 40,00 g (0,26 moles) de oxícloruro de fósforo, y mientras la solución se enfriaba a una temperatura entre 5 y 10°C se añadieron gota a gota durante un periodo de 20 minutos 3,53 g (0,035 moles) de trietilamina. Después de la adición, la mezcla se agitó

15 a una temperatura entre 70 y 80°C durante 1,5 horas. La mezcla de reacción se trató del mismo modo del Ejemplo 3, y se recristalizó en benceno obteniéndose 6,10 g (rendimiento 80%) de 2,3-diciano-5-cloro-6-fenilpirazina.

Punto de fusión: 139-141°C

20 Análisis elemental para $C_{12}H_5N_4Cl$:

Calculado: C, 59,89; H, 2,09; N, 23,28

Encontrado: C, 59,80; H, 2,20; N, 23,41

IR (KBr) $\nu_{C\equiv N}$ 2240

25 Ejemplo 6

Preparación de 2,3-diciano-5-cloro-6-(m-clorofenil)pirazina:-

30 2,3-Diciano-5-hidroxi-6-(m-clorofenil)pirazina (25,67 g; 0,10 moles) se introdujeron en 46,2 g (0,30 moles) de oxícloruro de fósforo. La mezcla se enfrió a una

1 temperatura entre 0 y 5°C y con agitación se añadieron go-
ta a gota 10,1 g (0,1 moles) de trietilamina, a lo largo
de 30 minutos. Después de la adición, la mezcla se calentó
a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se trató
5 del mismo modo del Ejemplo 3. Se añadió al producto oleoso
resultante éter de petróleo (50 ml), y el precipitado se
recogió por filtración. Por recristalización en tetracloru-
ro de carbono se obtuvieron 23,1 g (rendimiento 83%) de
2,3-diciano-5-cloro-6-(m-clorofenil)pirazina.

10

Punto de fusión: 87-88°C

Análisis elemental para $C_{12}H_4N_4Cl_2$

Calculado: C, 52,39; H, 1,47; N, 20,37

Encontrado: C, 52,38; H, 1,61; N, 20,24

IR (KBr) cm^{-1}) $C \equiv N$ 2240

15

Los compuestos Nos. 29 a 43 indicados en la Ta-
bla 1 fueron preparados mediante los Ejemplos 5 y 6 y pro-
cedimientos similares.

Ejemplo 7

20

Preparación de 2,3-diciano-5-(p-metilfenoxi)pira-
zina:-

25

2,3-Diciano-5-cloropirazina (0,83 g; 0,005 moles)
se disolvió en 25 ml de acetona. La solución, a una tempe-
ratura entre 0 y 5°C, y con agitación, se añadió gota a go-
ta a lo largo de un periodo de 15 minutos una solución pre-
parada con 0,54 g (0,005 moles) de p-cresol, 0,21 g (0,005
moles) de hidróxido de sodio, 1 ml de agua y 15 ml de ace-
tona. La mezcla se agitó a una temperatura entre 0 y 5°C
durante 1 hora. Después de la reacción el disolvente se re-
30 tiró mediante concentración a presión reducida. El residuo

15019

1 se extrajo con 100 ml de cloroformo. La solución clorofór-
mica se lavó con 30 ml de una solución acuosa 1N de hidró-
xido de sodio y 30 ml de agua, y se secó sobre cloruro de
5 calcio anhidro. Después, se destiló el disolvente. Por re-
cristalización del producto crudo en etanol se obtuvieron
0,49 g (rendimiento 41%) de 2,3-diciano-5-(p-metilfenoxi)-
pirazina.

Punto de fusión: 126-127°C

Análisis elemental para $C_{13}H_8N_4O$:

10 Calculado: C, 66,10; H, 3,41; N, 23,72

Encontrado: C, 66,03; H, 3,40; N, 23,85

IR (KBr) cm^{-1} $\nu_{C\equiv N}$ 2240

Ejemplo 8

15 Preparación de 2,3-diciano-5-(feniltio)pirazina:
2,3-Diciano-5-cloropirazina (0,83 g; 0,005 moles)
se disolvió en 25 ml de acetona. La solución se enfrió a
una temperatura entre 0 y 3°C y con agitación se añadió go-
ta a gota durante un periodo de 30 minutos una solución pre-
20 parada con 0,55 g (0,005 moles) de tiofenol, 0,21 g (0,005
moles) de hidróxido de sodio, 1 ml de agua, y 20 ml de ace-
tona. Entonces, la mezcla de reacción se trató del modo des-
crito en el Ejemplo 7 y se recristalizó en benceno obtenién-
dose 0,57 g (rendimiento 48%) de 2,3-diciano-5-(feniltio)pi-
25 razina.

Punto de fusión: 109-112°C

Análisis elemental para $C_{12}H_6N_4S$:

30 Calculado: C, 60,49; H, 2,54; N, 23,52

Encontrado: C, 60,60; H, 2,43; N, 23,71

IR (KBr) cm^{-1} $\nu_{C\equiv N}$ 2240

1

Ejemplo 9

Preparación de 2,3-diciano-5-(carboximetiltio)pirazina:-

5 Se disolvieron en 40 ml de acetona, ácido tioglicólico (0,92 g; 0,01 moles) y 1,64 g (0,01 moles) de 2,3-diciano-5-cloropirazina, y mientras la solución se enfriaba a una temperatura entre 0 y 5°C se añadieron gota a gota 2,12 g (0,021 moles) de trietilamina. Después de la adición la mezcla se agitó a 20-25°C durante 2 horas. El precipitado se separó por filtración. El filtrado se concentró a presión reducida y se añadieron 100 ml de una solución acuosa al 1% de ácido clorhídrico. El producto oleoso separado se extrajo con 50 ml de acetato de etilo. La capa de acetato de etilo se lavó dos veces con 50 ml de una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró a presión reducida obteniéndose un producto crudo. Por recristalización en tolueno se obtuvieron 1,65 g (rendimiento 75%) de 2,3-diciano-5-(carboximetiltio)pirazina.

20

Punto de fusión: 141-143°C

Análisis elemental para $C_8H_4N_4O_2S$:

Calculado: C, 43,63; H, 1,83; N, 25,44

Encontrado: C, 43,60; H, 1,85; N, 25,38

IR (KBr) cm^{-1} ν $C \equiv N$ 2240

25

Ejemplo 10

Preparación de 2,3-diciano-5-fenoxi-6-n-propilpirazina:-

30 Se disolvió en 15 ml de acetona 2,3-diciano-5-cloro-6-n-propilpirazina (0,207 g; 0,001 moles) y se añadió

15019

1 gota a gota durante un periodo de 5 minutos una solución
preparada con 0,094 g (0,001 moles) de fenol, 0,040 g
(0,001 moles) de hidróxido de sodio, 0,7 ml de agua y 5 ml
de acetona. Después, se agitó la mezcla a una temperatura
5 entre 5 y 10°C durante 10 minutos. La mezcla de reacción
se trató del mismo modo del Ejemplo 9, y se recristalizó
en benceno, obteniéndose 0,150 g (rendimiento 57%) de 2,3-
-diciano-5-fenoxi-6-propilpirazina.

Punto de fusión: 130 - 132°C

10 Análisis elemental para $C_{15}H_{12}N_4O$:

Calculado: C, 68,17; H, 4,58; N, 21,20

Encontrado: C, 68,27; H, 4,50; N, 21,42

IR (KBr) cm^{-1} ν_{CH} 2980 $\nu_{C \equiv N}$ 2240

15 Ejemplo 11

Preparación de 2,3-diciano-5-etiltio-6-metilpirazina:-

Se trataron del modo indicado en el Ejemplo 8,
2,3-diciano-5-cloro-6-metilpirazina (1,79 g; 0,01 moles),
20 0,62 g (0,01 moles) de etanotiol y 0,40 g (0,01 moles) de
hidróxido de sodio. Por recristalización en etanol se obtu-
vieron 0,91 g (rendimiento 45%) de 2,3-diciano-5-etiltio-6-
-metilpirazina.

Punto de fusión: 91,5 - 92,5°C

25 Análisis elemental para $C_9H_8N_4S$:

Calculado: C, 52,98; H, 3,95; N, 27,43

Encontrado: C, 52,74; H, 3,88; N, 27,61

IR (KBr) cm^{-1} $\nu_{C \equiv N}$ 2240

30 Ejemplo 12

1 Preparación de 2,3-diciano-5-aliloxi-6-etilpirazina:-

5 Se disolvió en 30 ml de acetona 2,3-diciano-5-cloro-6-etilpirazina (1,35 g; 0,007 moles), y mientras la solución se enfriaba a -5°C , se añadió gota a gota una solución preparada con 20 ml de alcohol alílico y 0,16 g (0,007 moles) de sodio. Después, la mezcla se agitó durante 30 minutos. La mezcla de reacción se vertió en 200 ml de agua con hielo y el producto oleoso separado se extrajo con tolueno. La capa de tolueno se concentró a presión reducida obteniéndose un producto crudo. El producto crudo resultante se cromatografió en una columna de gel de sílice usando tolueno como eluyente, obteniéndose 1,00 g (rendimiento 67%) de 2,3-diciano-5-aliloxi-6-etilpirazina.

15 $n_D^{25} = 1,5319$

Análisis elemental para $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$:

Calculado: C, 61,67; H, 4,71; N, 26,15

Encontrado: C, 61,46; H, 4,83; N, 26,01

IR (neto) cm^{-1} $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2240

20 Mediante los Ejemplos 7 y 12 y procedimientos similares, fueron sintetizados los compuestos Nos. 44 a 73, 89 a 98, 116, 117, 127 a 133, 140, 142 a 144, 148, 150 y 157 a 175, mostrados en la Tabla 1.

25 Ejemplo 13

Preparación de 2,3-diciano-5-di-n-propilamino-6-etilpirazina:-

30 Se disolvió en 30 ml de acetona, 2,3-diciano-5-cloro-6-etilpirazina (1,92 g; 0,01 moles). La solución se enfrió a una temperatura entre 0 y 5°C , y con agitación, se

15019

1 añadieron gota a gota 2,02 g (0,02 moles) de di-n-propilami-
na. La mezcla se agitó durante 30 minutos. El precipitado
se separó por filtración. El filtrado se concentró a pre-
5 sión reducida obteniéndose un producto oleoso de color ama-
rillento. Se añadió agua (20 ml) al producto oleoso, y el
polvo blanco precipitado se recristalizó en etanol obtenién-
dose 1,28 g (rendimiento 50%) de 2,3-diciano-5-di-n-propil-
amino-6-etilpirazina.

Punto de fusión: 58 - 60°C

10 Análisis elemental para $C_{14}H_{19}N_5$:

Calculado: C, 65,34; H, 7,44; N, 27,21

Encontrado: C, 65,15; H, 7,48; N, 27,36

IR (KBr) cm^{-1} ν_{CH} 2970 $\nu_{C \equiv N}$ 2225

15 Ejemplo 14

Preparación de 2,3-diciano-5-metilamino-6-n-bu-
tilpirazina:-

2,3-Diciano-5-cloro-6-n-butilpirazina (2,21 g;
0,01 moles) se disolvió en 30 ml de benceno, y con agita-
20 ción, a 30°C, se añadió una solución acuosa al 40% de me-
tilamina. Después, se agitó la mezcla a una temperatura en-
tre 30 y 40°C durante 2 horas. La mezcla de reacción se
trató del mismo modo del Ejemplo 13 obteniéndose 1,75 g
(rendimiento 81%) de 2,3-diciano-5-metilamino-6-n-butilpi-
25 razina.

Punto de fusión: 143 - 145°C

Análisis elemental para $C_{11}H_{13}N_5$:

Calculado: C, 61,38; H, 6,09; N, 32,54

Encontrado: C, 61,60; H, 6,12; N, 32,28

30 IR (KBr) cm^{-1} ν_{NH} 3370 $\nu_{C \equiv N}$ 2220

1

Ejemplo 15

Preparación de 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-iso-
butilpirazina:-

5

Se disolvió 2,3-diciano-5-cloro-6-isobutilpirazi-
na (1,10 g; 0,005 moles) en 20 ml de tetrahidrofurano.

10

La solución se trató del mismo modo del Ejemplo
13 usando 0,30 g (0,005 moles) de n-propilamina y 0,02 g
(0,005 moles) de hidróxido de sodio, obteniéndose 1,04 g
(rendimiento 85%) de 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-isobutil-
pirazina.

Punto de fusión: 107-110°C

Análisis elemental para $C_{13}H_{17}N_5$:

Calculado: C, 64,17; H, 7,04; N, 28,78

Encontrado: C, 64,13; H, 7,24; N, 28,63

15

IR (KBr) cm^{-1} ν_{NH} 3500 $\nu_{C \equiv N}$ 2230

Ejemplo 16

Preparación de 2,3-diciano-5-dietilamina-6-bencil-
pirazina:-

20

Se disolvió en 30 ml de benceno 2,3-diciano-5-clo-
ro-6-bencilpirazina (1,27 g; 0,005 moles), y la solución se
enfrió a una temperatura entre 5 y 10°C. Con agitación, se
trató la mezcla del mismo modo del Ejemplo 13 usando 0,80
g (0,01 moles) de dietilamina. Por recristalización en eta-
nol se obtuvieron 1,10 g (rendimiento 75%) de 2,3-diciano-
-5-dietilamino-6-bencilpirazina.

25

Punto de fusión: 73 a 74°C

Análisis elemental para $C_{17}H_{17}N_5$:

Calculado: C, 70,08; H, 5,88; N, 24,04

30

Encontrado: C, 70,30; H, 5,75; N, 23,95

15019

1

IR (KBr) cm^{-1} $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2230

5

Mediante los Ejemplos 13 a 16 y procedimientos similares fueron sintetizados los compuestos Nos. 74 a 86, 99 a 115, 118 a 126, 134 a 139, 141, 145 a 147, 149, y 151 a 156 mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo 17

Preparación de 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-fenilpirazina:-

10

15

20

Se disolvió en 1.400 ml de tolueno 2,3-diciano-5-cloro-6-fenilpirazina (12,03 g; 0,05 moles). La solución se enfrió a una temperatura entre 5 y 10°C y con agitación, se añadieron gota a gota durante un periodo de 10 minutos, 3,25 g (0,055 moles) de n-propilamina. Seguidamente, se añadieron gota a gota durante un periodo de 10 minutos 55 ml de una solución acuosa 1N de hidróxido de sodio. La mezcla se agitó entonces a una temperatura entre 5 y 10°C durante 30 minutos. Después de la reacción, la mezcla de reacción se separó en dos capas. La capa de tolueno se concentró a presión reducida obteniéndose un sólido. El sólido se lavó dos veces con 200 ml de agua, se secó a presión reducida, y se recristalizó sucesivamente en tolueno y etanol obteniéndose 12,1 g (rendimiento 92%) de 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-fenilpirazina.

25

Punto de fusión: 136 - 137°C

Análisis elemental para $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5$:

Calculado: C, 68,43; H, 4,98; N, 26,60

Encontrado: C, 68,42; H, 5,01; N, 26,58

30

IR (KBr) cm^{-1} ν_{NH} 3380 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2225RMN (CDCl_3) δ ppm 7,53(s.5H) 6,6-6,1(ancho, 1H)

1

3,49(m. 2H) 1,62(m.2H) 0,97 (t.3H)

Ejemplo 18

5

Preparación de 2,3-diciano-5-etilamino-6-fenilpirazina:-

10

2,3-Diciano-5-cloro-6-fenilpirazina (12,03 g; 0,05 moles) y 7,07 g (0,11 moles) de una solución acuosa al 70% de etilamina, se trataron del mismo modo del Ejemplo 13, y se recristalizó en tolueno, obteniéndose 10,98 g (rendimiento 88%) de 2,3-diciano-5-etilamino-6-fenilpirazina.

Punto de fusión: 180 a 181°C

Análisis elemental para $C_{14}H_{11}N_5$:

Calculado: C, 67,45; H, 4,45; N, 28,10

Encontrado: C, 67,51; H, 4,52; N, 27,97

15

IR (KBr) cm^{-1} ν_{NH} 3380 $\nu_{C\equiv N}$ 2220

RMN ($CDCl_3$) δ ppm 7,60(s.5H) 5,75-6,05 (ancho 1H)
3,55 (m. 2H) 1,27 (t.3H)

Ejemplo 19

20

Preparación de 2,3-diciano-5-etilamino-6-(m-bromofenil)pirazina:-

25

Se disolvió en 20 ml de tetrahidrofurano 2,3-diciano-5-cloro-6-(m-bromofenil)pirazina (1,15 g; 0,0036 moles). La solución se enfrió a 0°C y se añadieron 0,50 g de una solución acuosa de etilamina al 70%. La mezcla se trató del mismo modo del Ejemplo 13, y se recristalizó en etanol obteniéndose 0,95 g (rendimiento 80%) de 2,3-diciano-5-etilamino-6-(m-bromofenil)pirazina:

Punto de fusión: 127 - 127,5°C

Análisis elemental para $C_{14}H_{10}N_5Br$:

30

15019

1 solución se enfrió a -5°C y se añadió gota a gota una solución acuosa al 70% de etilamina.

La mezcla se agitó a una temperatura entre -5 y 0°C durante 30 minutos. La mezcla de reacción se trató del mismo modo del Ejemplo 13, y se recristalizó en etanol obteniéndose 0,63 g (rendimiento 61%) de 2,3-diciano-5-etil-amino-6-(m-fluorofenil)pirazina.

Punto de fusión: $126-127^{\circ}\text{C}$

Análisis elemental para $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{F}$:

10 Calculado: C, 62,91; H, 3,77; N, 26,21

Encontrado: C, 62,90; H, 3,51; N, 26,02

IR (KBr) cm^{-1} ν_{NH} 3350 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2230

RMN (CDCl_3) δ ppm 7,28 - 7,66 (m 4H) 5,80-6,15
(ancho 1H) 3,60 (m 2H) 1,27
(t 3H)

15

Ejemplo 22

Preparación de 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-p-tolilpirazina:-

20 2,3-Diciano-5-cloro-6-p-tolilpirazina (1,00 g; 0,0039 moles) y 0,46 g (0,0078 moles) de n-propilamina, se trataron del mismo modo del Ejemplo 13, y después se recristalizó en tolueno obteniéndose 0,80 g (rendimiento 74%) de 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-p-tolilpirazina.

25

Punto de fusión: $115-116^{\circ}\text{C}$

Análisis elemental para $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5$:

Calculado: C, 69,29; H, 5,45; N, 25,25

Encontrado: C, 69,02; H, 5,70; N, 25,23

IR (KBr) cm^{-1} ν_{NH} 3390 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2230

30

RMN (CDCl_3) δ ppm 7,38-7,60 (c 4H), 6,15-5,80

15019

1 (ancho, 1H) 3,44 (m 2H), 2,40 (s,
3H) 1,58 (m, 2H) 0,97 (t 3H)

Mediante los Ejemplos 17 a 22 y procedimientos similares, se prepararon los compuestos Nos. 176 a 189, 197,
5 198, 200 a 206, 208 a 217, 219 a 224, 226 a 233, 236 a 238, 240 a 257, 259 y 260, indicados en la Tabla 1.

Ejemplo 23

Preparación de 2,3-diciano-5-(1-carboxi-n-propil)-
10 amino-6-fenilpirazina:-

Se disolvió en 30 ml de tetrahidrofurano 2,3-diciano-5-cloro-6-fenilpirazina (2,41 g; 0,01 moles), y con agitación a una temperatura entre 15 y 20°C se añadió gota a gota durante un periodo de 5 minutos una solución preparada con 2,04 g (0,02 moles) de ácido DL- α -amino-n-butírico, 1,12 g (0,02 moles) de hidróxido de potasio y 40 ml
15 de agua. La mezcla se agitó entonces a 30°C durante 30 minutos. Después de la reacción, el reactor se enfrió con hielo y entretanto se añadieron a la solución de reacción
20 2 ml de ácido clorhídrico concentrado. La solución se extrajo después con 100 ml de tolueno. La capa de tolueno se lavó con 50 ml de una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y 50 ml de agua, y el disolvente se separó mediante concentración a presión reducida obteniéndose un sólido
25 de color blanco amarillento. Por recristalización del sólido en etanol se obtuvieron 2,63 g (rendimiento 86%) de 2,3-diciano-5-(1-carboxi-n-propil)amino-6-fenilpirazina.

Punto de fusión: 216-217°C (se descompone)

Análisis elemental para $C_{16}H_{13}N_5O_2$:

30 Calculado: C, 62,53; H, 4,26; N, 22,79

1

Encontrado: C, 62,33; H, 4,15; N, 22,86

IR (KBr) cm^{-1} ν_{NH} 3420 ν_{OH} 3100-2800 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2230 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1720

5

Ejemplo 24

Preparación de 2,3-diciano-5-(1-carboxietil)amino-6-fenilpirazina:-

10

Se disolvió en 50 ml de acetona 2,3-diciano-5-cloro-6-fenilpirazina (4,82 g; 0,02 moles). La solución se enfrió a una temperatura entre 0 y 5°C, y con agitación, se añadió gota a gota a lo largo de un periodo de 30 minutos una solución preparada con 1,78 g (0,02 moles) de DL- α -alagina, 1,64 g (0,02 moles) de hidróxido de sodio y 40 ml de agua. La mezcla se trató del mismo modo del Ejemplo 23 y se recristalizó en benceno obteniéndose 2,46 g (rendimiento 42%) de 2,3-diciano-5-(1-carboxietil)amino-6-fenilpirazina.

15

Punto de fusión: 200-203°C (se descompone)

Análisis elemental para $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$:

20

Calculado: C, 61,48; H, 3,78; N, 23,88

Encontrado: C, 61,48; H, 3,84; N, 23,72

IR (KBr) cm^{-1} ν_{NH} 3410 ν_{OH} 3200-2900 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2230
 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1720

25

Mediante los Ejemplos 23 y 24 y procedimientos similares, se prepararon los compuestos Nos. 112, 190-196, 199, 207, 218, 225, 234, 235, 239 y 258 mostrados en la Tabla 1.

30

Ejemplo 25

Preparación de 2,3-diciano-5-cloro-6-isopropoxipirazina:-

15019

1 Se añadió isopropanol (50 ml) a 1,99 g (0,01 moles) de 2,3-diciano-5,6-dicloropirazina, y la mezcla se calentó a reflujo durante 10 horas. Después de la reacción, se destiló el isopropanol a presión reducida. El producto
5 crudo obtenido (1,14 g) se cromatografió en una columna de gel de sílice usando benceno-n-hexano como eluyente, obteniéndose 1,00 g (rendimiento 45%) de 2,3-diciano-5-cloro-6-isopropoxipirazina.

Punto de fusión: 48,5 - 50°C

10 Análisis elemental para $C_9H_7N_4OCl$:

Calculado: C, 48,55; H, 3,17; N, 25,17

Encontrado: C, 48,51; H, 3,17; N, 25,20.

IR (KBr) cm^{-1} $\nu_{C \equiv N}^{2240}$

15 Mediante el Ejemplo 25 y procedimientos similares, fueron sintetizados los compuestos Nos. 261 a 265 de la Tabla 1.

Ejemplo 26

20 Preparación de 2,3-diciano-5-cloro-6-fenoxipirazina:-

Se disolvió en 50 ml de tetrahidrofurano 2,3-diciano-5,6-dicloropirazina (1,00 g; 0,005 moles), y la solución se enfrió a una temperatura entre -15 y -10°C. Se añadió gota a gota durante un periodo de 30 minutos una solución de 0,47 g (0,005 moles) de fenol y 0,21 g (0,005 moles) de hidróxido de sodio en 25 ml de agua. La mezcla se agitó a una temperatura entre -15 y -10°C durante 1 hora. La mezcla de reacción se vertió en 100 ml de agua con hielo, y el precipitado se recogió por filtración. El precipitado
25 se disolvió en 50 ml de cloroformo, se lavó con 20 ml de
30

1 una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio y 30 ml
de agua, se secó sobre cloruro de calcio anhidro, y se con-
centró a presión reducida. El producto crudo se cromato-
5 grafió sobre una columna que contenía 60 g de gel de síli-
ce usando benceno como eluyente, obteniéndose 0,65 g (ren-
dimiento 50%) de 2,3-diciano-5-cloro-6-fenoxipirazina.

Punto de fusión: 115-118°C

Análisis elemental para $C_{12}H_5N_4OCl$:

Calculado: C, 56,16; H, 1,96; N, 21,83

10 Encontrado: C, 56,12; H, 1,97; N, 21,86

IR (KBr) cm^{-1} ν $C \equiv N$ 2240

Mediante el Ejemplo 26 y procedimientos simila-
res, fueron sintetizados los compuestos Nos. 266-270.

15 Ejemplo 27

Preparación de 2,3-diciano-5-cloro-6-etiltiopira-
zina:-

Se disolvieron en 50 ml de acetona 2,3-diciano-
-5,6-dicloropirazina (1,00 g; 0,005 moles) y 0,47 g de eta-
20 notiol. La solución se enfrió a una temperatura entre -15
y -10°C, y se añadió gota a gota durante el periodo de 30
minutos una solución de 0,40 g (0,005 moles) de piridina
en 40 ml de agua. La mezcla se trató del mismo modo del
Ejemplo 26 obteniéndose 0,33 g (rendimiento 29%) de 2,3-
25 -diciano-5-cloro-6-etiltiopirazina.

Punto de fusión: 55,0 - 58,5°C

Análisis elemental para $C_8H_5N_4SCl$:

Calculado: C, 42,77; H, 2,24; N, 24,94

Encontrado: C, 42,75; H, 2,25; N, 24,98

30 IR (KBr) cm^{-1} ν $C \equiv N$ 2245

1 Mediante el Ejemplo 27 y procedimientos similares,
fueron sintetizados los compuestos Nos. 271 a 276 indica-
dos en la Tabla 1.

5 Ejemplo 28

Preparación de 2,3-diciano-5-etilamino-6-fenoxi-
pirazina:-

Se disolvió en 40 ml de tetrahidrofurano 2,3-di-
ciano-5-etilamino-6-cloropirazina (2,07 g; 0,01 moles). La
10 solución se enfrió a una temperatura entre 0 y 5°C y con
agitación se añadió gota a gota durante un periodo de 10
minutos una solución preparada con 0,94 g (0,01 moles) de
fenol, 0,56 g (0,01 moles) de hidróxido de potasio, 5 ml
de agua y 20 ml de tetrahidrofurano. Después, se agitó la
15 mezcla a una temperatura entre 0 y 5°C durante 1 hora. Des-
pués de la reacción, el precipitado se separó por filtra-
ción. El filtrado se concentró a presión reducida, y el re-
siduo se vertió en 80 ml de agua. Los cristales precipita-
dos fueron recogidos mediante filtración y se recristalizó
20 en benceno obteniéndose 2,22 g (rendimiento 84%) de 2,3-di-
ciano-5-etilamino-6-fenoxipirazina.

Punto de fusión: 197-198°C

Análisis elemental para $C_{14}H_{11}N_5O$

Calculado: C, 63,39; H, 4,18; N, 26,40

25 Encontrado: C, 63,40; H, 4,08; N, 26,40

IR (KBr) cm^{-1}) NH 3340) C≡N 2235

Mediante el Ejemplo 28 y procedimientos similares,
se sintetizaron los compuestos Nos. 277 a 281.

30 Ejemplo 29

Preparación de 2,3-diciano-5-n-propilamino-6-(ben

1 (benciltio)pirazina:-

Se disolvieron en 50 ml de acetona 2,3-diciano-6-
-n-propilamino-6-cloropirazina (1,11 g; 0,005 moles) y 0,87
5 g (0,007 moles) de benciltio. La solución se enfrió a una
temperatura entre 0 y 5°C. Con agitación, se añadió gota a
gota durante un periodo de 30 minutos una solución prepara-
da con 0,40 g (0,005 moles) de piridina y 20 ml de agua.
La mezcla se agitó adicionalmente a una temperatura entre
20 y 30°C durante 1 hora, y se concentró a presión reduci-
10 da para retirar la acetona. El residuo se extrajo con 100
ml de cloroformo. El extracto se lavó dos veces con 50 ml
de agua, se secó sobre cloruro de calcio anhidro, y se con-
centró a presión reducida, obteniendo un sólido de color
amarillento. Por recristalización del sólido en etanol se
15 obtuvieron 0,47 g (rendimiento 30%) de 2,3-diciano-5-n-pro-
pilamino-6-(benciltio)pirazina.

Punto de fusión: 153 - 155,5°C

Análisis elemental para $C_{16}H_{15}N_5S$:

Calculado: C, 62,11; H, 4,89; N, 22,64

20 Encontrado: C, 62,44; H, 4,80; N, 22,50

IR (KBr) cm^{-1}) NH 3350) $C \equiv N$ 2240

Mediante el Ejemplo 29 y procedimientos similares
fueron sintetizados los compuestos Nos. 282 a 286 indicados
en la Tabla 1.

25

Ejemplo 30

Preparación de 2,3-diciano-5,6-bis(metiltio)pira-
zina:-

Se disolvió en 30 ml de acetona 2,3-diciano-5,6-
30 -dicloropirazina (1,99 g; 0,01 moles). La solución se en-

15019

1 ~~frió~~ a una temperatura entre 0 y 3°C y, con agitación, se
añadió gota a gota durante un periodo de 10 minutos una so-
lución acuosa al 20% de la sal de sodio del metil mercapta-
no. La mezcla se agitó adicionalmente a una temperatura
5 entre 0 y 3°C durante 1 hora. Después de la reacción, la
mezcla de reacción se concentró a presión reducida. El só-
lido blanco amarillento resultante se lavó dos veces con
50 ml de agua, se secó, y se recristalizó en etanol obte-
niéndose 1,64 g (rendimiento 74%) de 2,3-diciano-5,6-bis(me-
10 tiltio)pirazina.

Punto de fusión: 139-142,5°C

Análisis elemental para $C_8H_6N_4S_2$:

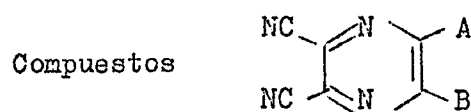
Calculado: C, 43,23; H, 2,72; N, 25,20

Encontrado: C, 43,40; H, 2,70; N, 25,03

15 IR (KBr) cm^{-1} $\nu_{C \equiv N}$ 2240

Mediante el Ejemplo 30 y procedimientos similares,
fueron sintetizados los compuestos Nos. 287 a 293 mostra-
dos en la Tabla 1.

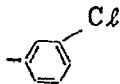
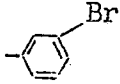
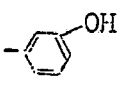
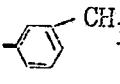
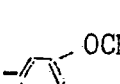
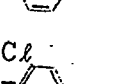
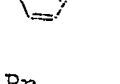
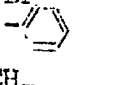
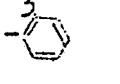
20 Tabla 1



25 Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
1	-H	$-(CH_2)_2CH_3$	n_D^{25} 1,5430
2	-H	$-(CH_2)_3CH_3$	n_D^{25} 1,5243
3	-H	$-(CH_2)_4CH_3$	n_D^{25} 1,5210
30 4	-H	$-(CH_2)_5CH_3$	n_D^{25} 1,5147

1





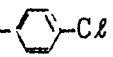
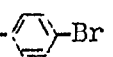
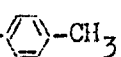
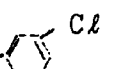
Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5	-H	$-(CH_2)_6CH_3$	n_D^{25} 1,5010
6	-H	$-CH(CH_3)_2$	n_D^{25} 1,5308
7	-H	$-CH_2CH(CH_3)_2$	n_D^{25} 1,5213
10	8	$-CH(CH_3)CH_2CH_3$	n_D^{25} 1,5347
	9	$-C(CH_3)_3$	67-68
	10	$-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	n_D^{25} 1,5200
15	11		153,5-155
	12		159-160
	13		200-201
20	14		137
	15		139-140
	16		106-107,5
25	17		119-120
	18		118-120
30	19		160-162

15019






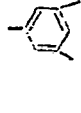

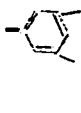



1

Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)	
5	20	-H	-Cl	89-90
	21	-CH ₃	-Cl	170
	22	-CH ₂ CH ₃	-Cl	87-88
10	23	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-Cl	$n_D^{25} = 1,5494$
	24	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-Cl	$n_D^{25} = 1,5400$
	25	-(CH ₂) ₄ CH ₃	-Cl	$n_D^{25} = 1,5349$
	26	-(CH ₂) ₅ CH ₃	-Cl	$n_D^{25} = 1,5130$
15	27	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-Cl	$n_D^{25} = 1,5372$
	28	-CH ₂ - 	-Cl	73-75
20	29	- 	-Cl	139-141
	30	- 	-Br	136-138
	31	- 	-I	156,5-159,5
25	32	-  -Cl	-Cl	103-105
	33	-  -Br	-Cl	111-112
	34	-  -CH ₃	-Cl	127-130
30	35	-  -Cl	-Cl	87-88

1

Tabla 1 (continuación)

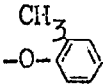
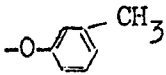
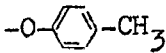
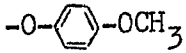
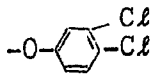
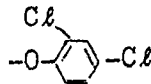
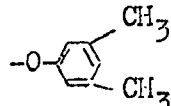
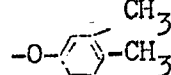

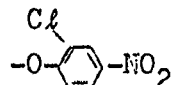
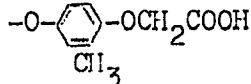
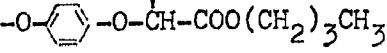
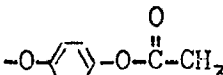
Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. ($^{\circ}\text{C}$)
5 36		-Cl	86-87
37		-Cl	94,5
10 38		-Cl	86-88
39		-Cl	100-101
40		-Cl	147-149
15 41		-Cl	128-129
42		-Cl	111-113
20 43		-Cl	149-151
44	-H	-O-CH ₃	111
45	-H	-O-CH ₂ CH ₃	56-57,5
25 46	-H	-O- 	150-151
47	-H	-O- 	105-110
48	-H	-O- 	139-140

30

15019

1

Tabla 1 (continuación)

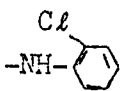
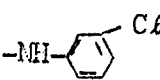
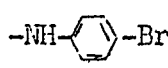
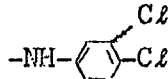
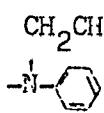
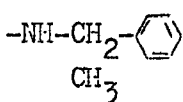
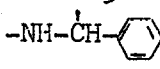
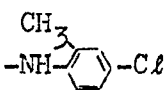
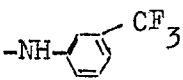
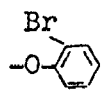
Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5 49	-H		92,5-94,5
50	-H		108,5-109,5
51	-H		126-127
10 52	-H		97-98
53	-H		110,5-111
15 54	-H		116
55	-H		140-141
56	-H		92-93,5
20 57	-H		104,5-107
58	-H		135-136
25 59	-H		183-186
60	-H		83-85
30 61	-H		129-131

1

Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5 62	-H		163-165
63	-H		182-183
64	-H	-S-CH ₂ CH ₃	54-54,5
10 65	-H	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₃	84-106
66	-H	-S-CH ₂ COOH	141-143
67	-H	-S-CH ₂ COOCH ₂ CH ₃	n_D^{25} 1,4223
15 68	-H	-S-	109-112
69	-H	-S--Cl	96,5-98,5
70	-H	-S--CH ₃	127-130
20 71	-H	-S-	120-122,5
72	-H	-S-CH ₂ -	103-105
73	-H	-S-CH ₂ --Cl	102,5-103
25 74	-H	-NH-CH ₂ CH ₃	86-87
75	-H	-NH-(CH ₂) ₃ CH ₃	60-61,5
76	-H	-N	74-75
30 77	-H	-NH-	203-204,5

1 Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5 78	-H		227-228,5
79	-H		228-229
10 80	-H		265 (se descompone)
81	-H		232-233
82	-H		98-99
15 83	-H		79-79,5
84	-H		119-120
85	-H		190-191
20 86	-H		233-243
87	-CH3	$-(CH_2)_2CH_3$	32-33
88	-CH3	$-(CH_2)_3CH_3$	41-42
89	-CH3	$-O-CH_3$	138-140
25 90	-CH3	$-O-CH_2CH_3$	45-48
91	-CH3	$-O-CH_2CH=CH_2$	$n_D^{25} = 1,5375$
30 92	-CH3		133-137

1








Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5			
93	-CH ₃		228-230
94	-CH ₃	-S-CH ₃	120-121
95	-CH ₃	-S-CH ₂ CH ₃	91,5-92,5
10			
96	-CH ₃	-S-CH ₂ COOH	120-122
97	-CH ₃	-S-	124,5-126
98	-CH ₃	-S-CH ₂ -	98-99
15			
99	-CH ₃	-NH-CH ₂ CH ₃	134-135
100	-CH ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂	179-181,5
101	-CH ₃	-NH-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	150-153
20			
102	-CH ₃		161-162
103	-CH ₃		73-74
104	-CH ₃	-NH(CH ₂) ₅ CH ₃	93-94
25			
105	-CH ₃		33-34,5
106	-CH ₃		49,5-52,5
30			
107	-CH ₃	-N	81,5-83

15019

1

Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)	
5	108	-CH ₃	-N 	85-86
	109	-CH ₃	-N 	100-103
	110	-CH ₃	-NH- 	187-189
10	111	-CH ₃	-NH-CH ₂ - 	118-119
	112	-CH ₃	-NH-CH(COOH)(CH ₂) ₃ CH ₃	158-159,5
	113	-CH ₃	-NH(CH ₂) ₃ N(CH ₂ CH ₃) ₂	126-129,5
15	114	-CH ₃	-NH-  -CH ₃	205,5-207
	115	-CH ₃	-NH-  -(CH ₂) ₃ CH ₃	195-198,5
	116	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₂ CH=CH ₂	n_D^{25} 1,5319
20	117	-CH ₂ CH ₃	-O- 	100-102
	118	-CH ₂ CH ₃	-NH-CH ₂ CH ₃	131-133
	119	-CH ₂ CH ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	116-121
	120	-CH ₂ CH ₃	-NH-(CH ₂) ₃ CH ₃	92-94
25	121	-CH ₂ CH ₃	-NH-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	87-90,5
	122	-CH ₂ CH ₃	-N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	58-60
30	123	-CH ₂ CH ₃	-N $\begin{cases} (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{cases}$	$n_D^{25} = 1,5569$







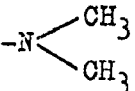

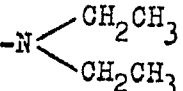
1

Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)	
5	124	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	220,5-223,5
	125	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_3$	168-171,5
10	126	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	166,5-169,5
	127	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}$	126-128
	128	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}_3$	95-97
	129	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$n_D^{25} = 1,5323$
15	130	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	56-58
	131	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	130-132
	132	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{S}-\text{CH}_3$	85,5-90
20	133	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	28-35
	134	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	129-130
	135	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	106-109
	136	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	91-93
25	137	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	108-110
	138	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	71-73
30	139	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n_D^{25} = 1,5472$

1

Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)	
5	140	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	83-86
	141	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{N}$ 	53-54
	142	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$n_D^{25} = 1,5274$
10	143	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	$n_D^{25} = 1,5314$
	144	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	93-95
	145	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{CH}_3$	143-145
	146	$-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	76-77,5
15	147	$-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	71,5-73
	148	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}$	92-95
	149	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	107-110
20	150	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	56-58
	151	$-\text{CH}_2-$ 	$-\text{NH}-\text{CH}_3$	139-140
	152	$-\text{CH}_2-$ 	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	105-106
25	153	$-\text{CH}_2-$ 	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	86-90
	154	$-\text{CH}_2-$ 	$-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	107-110
	155	$-\text{CH}_2-$ 	$-\text{N}$ 	121-123
30	156	$-\text{CH}_2-$ 	$-\text{N}$ 	73-74


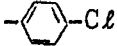





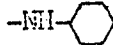














1

Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)	
5	157	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	120-125
	158	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{O}-\text{CH}_3$	81-82
	159	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	117-118
10	160	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	140-141,5
	161	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	110-111,5
	162	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	184-186,5
15	163	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	204-205,5
	164	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{S}-\text{CH}_3$	110
	165	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	86-88
20	166	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	93,5-95
	167	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	162-163
	168	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	143-144
	169	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	82-85
25	170	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$-\text{S}-\text{CH}_3$	126-128
	171	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	93-94
	172	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	117-119
30	173	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	121-122















15019

1 Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5 174		-S-CH ₃	155-157
175		-S-(CH ₂) ₂ CH ₃	57-59
176		-NH-CH ₂ CH ₃	180-181
10 177		-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	136-137
178		-NH-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	134-135
179		-NH-C(CH ₃) ₃	116-117
15 180		-NH- 	145-146
181		-N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	131-132
182		-N $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	105-106
20 183		-N $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	70-71,5
184		-N 	132-135 (se descompone)
185		-N 	211-212
25 186		-N 	134-135
187		-N 	153-154
188		-N 	185-187
30 189		-NH-CH ₂ CH=CH ₂	125-126

1










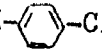




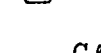
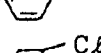

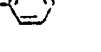
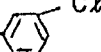
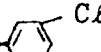
Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5 190		-NHCH ₂ COOH	235 (se descompone)
191		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{-NH-CH-CH}_3 \end{array}$	203-204 (se descompone)
10 192		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{-NH-CH-CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	216-217 (se descompone)
193		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{-NH-CH-CH(CH}_3)_2 \end{array}$	184-186 (se descompone)
194		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{-NH-CH-(CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	185-186 (se descompone)
15 195		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{-NH-CH-CH}_2\text{OH} \end{array}$	183-185 (se descompone)
196		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{-NH-CH-} \langle \text{Benzene ring} \rangle \end{array}$	150 (se descompone)
197		-NH-CH ₂ COOCH ₂ CH ₃	122-124
20 198		$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{-NH-CH-CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	82-84
199		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-N-CH}_2\text{COOH} \end{array}$	177-178 (se descompone)
200		-NH-CH ₂ CH ₂ -Cl	153-156
25 201		-NH-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃	123,5-125,5
202		-NH-(CH ₂) ₃ -O-CH ₃	115-117
203		$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{-NH-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \end{array}$	127-129

30

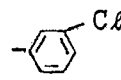
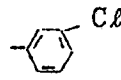
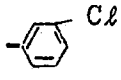
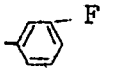
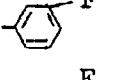

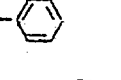

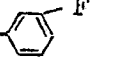
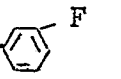
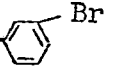
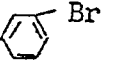
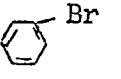
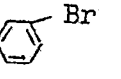
15019

1 Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5 204		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{-NH-CH-CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	150-152
205		$\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_3)_2$	96-97,5
206		$\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-CN}$	189-190
10 207		$\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$	155-162 (se descompone)
208		$\text{-NH-CH}_2\text{-}$ 	156-158
209		-NH- 	210-210,5
15 210		-NH-  -Cl	216-217
211		-NH-  -CH ₂ CH ₃	197-198,5
212		-NH-  -OCH ₃	282-283
20 213		$\text{-NH-CH}_2\text{CH}_3$	117-118
214		$\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	120,5-121
215		-NH-CH_3	190,5-192,5
25 216		$\text{-N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	86,5-87
217		$\text{-NHCH}_2\text{CH=CH}_2$	109-111
30 218		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{-NH-CH-CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	182-188 (se descompone)

1

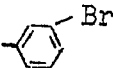
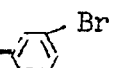
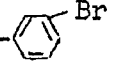
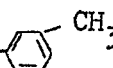
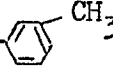
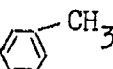
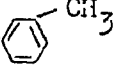
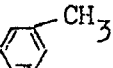
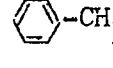
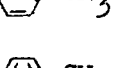
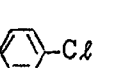
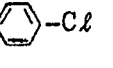
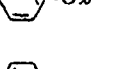


Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5			
219		-NH-CH ₂ -COOCH ₂ CH ₃	98-101
220		-NH-CH ₂ CH ₂ -CN	175-178
221		-NH-CH ₂ CH ₂ -OCH ₃	142-144
10			
222		-NH-CH ₂ CH ₃	126-127
223		-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	104,5-105,5
224		-NHCH ₂ CH=CH ₂	126,5-127
15			
225		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	113-114 (se descompone)
226		-NH-CH ₂ CH ₂ -Cl	114-115
20			
227		-NH-CH ₂ CH ₂ -Br	109-110,5
228		$-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	109-110
229		-NHCH ₂ CH ₃	127-127,5
25			
230		-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	126-127
231		-NH-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	108,5-109
30			
232		$-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	91-92

15019

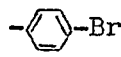

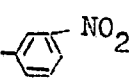
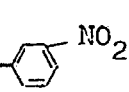
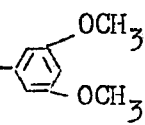
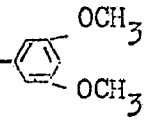
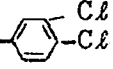
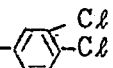
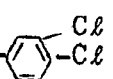
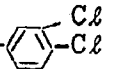
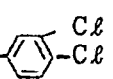
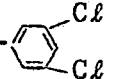
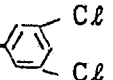
1

Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5 233		$-\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	120
234		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	202-206 (se descompone)
10 235		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	190-194 (se descompone)
236		$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	144
237		$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	135-135,5
15 238		$-\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	145-146
239		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	177,5-179 (se descompone)
20 240		$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$	106-108,5
241		$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	154-155
242		$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	115-116,5
243		$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	112-113
25 244		$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	153-155
245		$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	145-147
246		$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	127-129
30 247		$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	103-108

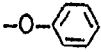

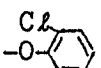

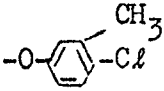
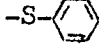
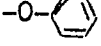
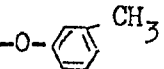
1

Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)	
5	248	 -Br	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	161-162
	249	 I	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	118-119
	250	 NO ₂	-NH-CH ₂ CH ₃	169-172
10	251	 NO ₂	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	141-142
	252	 OCH ₃ OCH ₃	-NH-CH ₂ CH ₃	196-198
15	253	 OCH ₃ OCH ₃	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	133-135
	254	 Cl Cl	-NH-CH ₃	226-228
	255	 Cl Cl	-NH-CH ₂ CH ₃	208-210
20	256	 Cl Cl	-NHCH ₂ CH=CH ₂	154,5-156
	257	 Cl Cl	-NH-CH ₂ CH ₂ OH	162-164
25	258	 Cl Cl	COOH -NH-CH-CH ₂ CH ₃	183-187 (se des- compone)
	259	 Cl Cl	-NH-CH ₂ CH ₃	176-182
	260	 Cl Cl	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	150-153
30	261	-O-CH ₃	-Cl	116-117

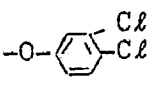
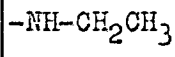
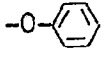
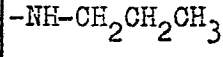
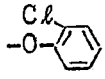
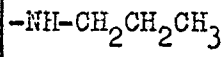
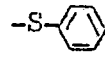

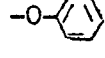
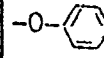
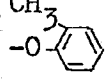
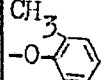
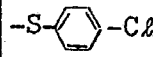
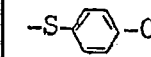
15019

1 Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5 262	-O-CH ₂ CH ₃	-Cl	58-59
263	-O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-Cl	34-42
264	-O-CH(CH ₃) ₂	-Cl	48,5-50
10 265	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-O-CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	-Cl	63-66,5
266		-Cl	115-118
267		-Cl	114-121
268		-Cl	101,5-104,5
15 269		-Cl	105,0-109,5
270		-Cl	128-132,5
271	-S-CH ₃	-Cl	86-90
20 272	-S-CH ₂ CH ₃	-Cl	55-58,5
273	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-Cl	35-38
274	-S-CH(CH ₃) ₂	-Cl	38-45
25 275	-S-CH ₂ COOCH ₂ CH ₃	-Cl	$n_D^{25} = 1,5842$
276		-Cl	136-138,5
277		-NH-CH ₂ CH ₃	197-198
30 278		-NH-CH ₂ CH ₃	192-193

1

Tabla 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	n_D^{25} ó p.f. (°C)
5	279	 -O- 	102-103
	280	 -O- 	218-219
	281	 -O- 	127-128
10	282	-S-CH ₃ -NH-CH ₃	254-257
	283	-S-CH ₃ -NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	198-202
	284	-S-CH ₂ CH ₃ -NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	165-169
	285	-S-  -NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	201-204,5
15	286	-S-CH ₂ -  -NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	153-155,5
	287	-O-  -O- 	184-185,5
	288	 -O- 	159-160
20	289	-O-CH ₃ -O-CH(CH ₃)-COOCH ₂ CH ₃	179-180
	290	-S-CH ₃ -S-CH ₃	139-142,5
	291	-S-CH ₂ CH ₃ -S-CH ₂ CH ₃	125-126,5
25	292	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₃ -S-CH ₂ CH ₂ CH ₃	80-82,5
	293	-S-  -Cl -S-  -Cl	248-250,5

30

15019

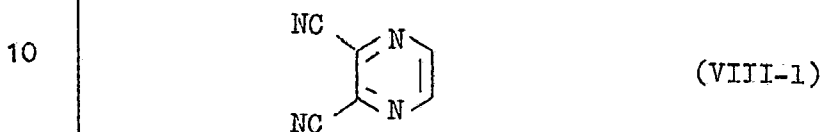
1 Los nuevos derivados de 2,3-dicianopirazina de
fórmula (I) proporcionados por la presente invención tienen
la capacidad de inhibir la germinación de las semillas de
malas hierbas y/o marchitar sus tallos y hojas, y por con-
5 siguiente ponen de manifiesto un efecto herbicida sobresa-
liente como ingrediente activo de herbicidas para antes del
brote y/o después del brote en tratamiento de terrenos su-
mergidos, tratamiento de hojas en la etapa de crecimiento
de malas hierbas, tratamiento de tierras altas de labor,
10 etc. En particular, los compuestos activos de fórmula (I)
de esta invención tienen acción herbicida excelente en te-
rrenos bajos sumergidos o arrozales que contienen abundan-
cia de agua, y pueden ser usados ventajosamente como ingre-
dientes activos de herbicidas para aplicar a arrozales. La
15 superior actividad de los compuestos de fórmula (I) de es-
ta invención se cree puede atribuirse al mecanismo por el
que los compuestos se disuelven en agua y son fácilmente
absorbidos por las malas hierbas a partir de sus semillas,
raíces o follaje sumergido, actuando directamente de este
20 modo sobre la inhibición de su germinación, la inhibición
de su crecimiento, su marchitez, etc.

 Los compuestos activos de fórmula (I) de esta in-
vención tienen acciones herbicidas selectivas y pueden con-
25 trolar eficazmente sólo malas hierbas nocivas sin efectos
substanciales sobre productos agrícolas y hortícolas tales
como arroz, cebada, trigo y vegetales. Por ejemplo, por tra-
tamiento del terreno sumergido en arrozales, los compuestos
activos de esta invención pueden destruir selectivamente
la *Echinochloa oryzicola*, mala hierba típica de la familia
30 de las Gramíneas, sin daño substancial para el arroz que

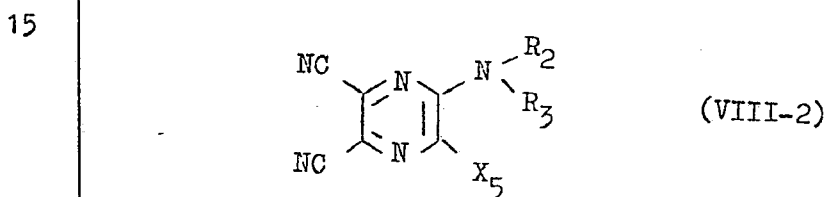
1 también es una planta de la familia de las Gramíneas.

Así pues, según otro aspecto de esta invención,
se proporciona un herbicida que contiene una cantidad efi-
caz como herbicida del nuevo derivado de 2,3-dicianopira-
zina de fórmula (I).

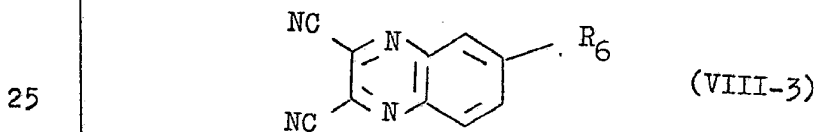
Durante el curso de un estudio de este herbicida,
los presentes inventores han descubierto que (i) 2,3-dicia-
nopyrazina de fórmula



(ii) 2,3-diciano-5-halo-6-(amino substituido)pirazinas de
fórmula



20 en donde X₅ representa un átomo de halógeno, y R₂ y R₃ son
como se ha definido anteriormente, e (iii) derivados de
2,3-dicianoquinoxalina de fórmula



30 en donde R₆ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de
halógeno o un grupo metilo, que o son conocidos o pueden
ser sintetizados mediante métodos similares a los usados
para preparar los compuestos conocidos, ponen de manifiesto

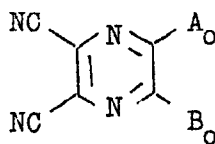
1 asimismo acciones herbicidas como lo hacen los derivados de 2,3-dicianpirazina de fórmula (I) de esta invención.

Ejemplos típicos de los compuestos de fórmulas (VIII-1), (VIII-2) y (VIII-3) se muestran en la Tabla 2.

5

Tabla 2

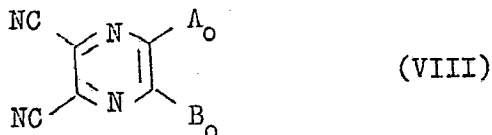
Compuestos de la fórmula



10

Compuesto No.	A ₀	B ₀	p.f. (°C)
294	-H	-H	132
15 295	-NH-CH ₂ CH ₃	-Cl	146-147
296	-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-Cl	126-127
297	-N(CH ₃) ₂	-Cl	47-48
20 298		-Cl	82-83
299		-Cl	175-176
25 300		-Cl	130-131,5
301	-CH=CH-CH=CH-		218-220
302	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$		116
30 15019 303	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$		180-181

1 Todavía según otro aspecto, por consiguiente, la
 invención proporciona un herbicida que comprende como in-
 ingrediente activo una cantidad eficaz como herbicida de un
 derivado de 2,3-dicianopirazina de fórmula general



10 en la que: (i) A_0 y B_0 tienen, cada uno, los mismos signi-
 ficados que A y B definidos anteriormente en esta Memoria;
 o (ii) A_0 representa un átomo de hidrógeno y B_0 represen-
 ta un átomo de hidrógeno; o (iii) A_0 representa un átomo
 de halógeno y B_0 representa un grupo de fórmula $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array}$;
 15 ó (iv) A_0 y B_0 conjuntamente representan un grupo de fórmu-
 la $-\text{CH}=\overset{\text{R}_6}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-$ en la que R_6 representa un átomo de hi-
 drógeno o halógeno o un grupo metilo.

20 Malas hierbas diversas pueden ser controladas por
 los herbicidas de esta invención, y seguidamente se enume-
 ran ejemplos típicos. Estos ejemplos son meramente ilustra-
 tivos, y debe entenderse que los herbicidas de esta inven-
 ción ponen de manifiesto efectos herbicidas igualmente su-
 periores sobre otras malas hierbas.

25 Malas hierbas en arrozales

Compuestas (*Bidens tripartita*, etc);
 Escrofulariáceas (*Dopatrium junceum*. *Vandellia angustifolia*.
Deicnostema violaceum. *Lindernia procumbens*, etc);
 Litráceas (*Ammania multiflora*. *Rotala indica*. *Lythrum an-*
 30 *ceps*, etc.);

- 1 Elatináceas (*Elatine triandra*, etc.);
 Calitricáceas (*Callitriche verna*, etc.);
 Onagráceas (*Ludwigia prostrata*, etc.);
 Polygonáceas (*Polygonum Hydropiper*, etc.);
 5 Pontederiáceas (*Monochoria vaginalis*, etc.);
 Eriocauláceas (*Eriocaulon Sieboldtianum*, *Eriocaulon Miquel-*
lianum, etc.);
 Lemnáceas (*Spirodela polyrhiza*, *Lemna paucicostata*, *Lemna*
trisolca, etc.);
 10 Ciperáceas (*Cyperus difformis*, *Eleocharis acicularis*,
Fimbristylis miliacea, *Cyperus serotinus*, *Scirpus juncoi-*
des, etc.);
 Cramíneas (*Echinochloa oryzicola*, *Hymenachne indica*, etc.);
 Hidrocaritáceas (*Blyxa ceratosperma*, *Ottelia alismoides*, etc.);
 15 Alismatáceas (*Alisma canaliculatum*, *Sagittaria trifolia*,
Sagittaria pygmaea, *Sagittaria aginashi*, etc.);
 Marsileáceas (*Marsilea quadrifolia*, etc.); y
 Zignematáceas (*Spirogyra arca*, etc.); etc.

20 Malas hierbas en tierras altas de labor

- Compuestas (*Erigeron annuus*, *Erigeron philadelphicus*, *Galin-*
soga ciliata, *Erigeron canadensis*, *Taraxacum officinale*,
 etc.);
 Rubiáceas (*Galium Aparine*, etc.);
 25 Escrofulariáceas (*Veronica didyma*, etc.);
 Solanáceas (*Solanum nigrum*, etc.);
 Convolvuláceas (*Calystegia hederacea*, etc.);
 Euforbiáceas (*Euphorbia supina*, etc.);
 Oxalidáceas (*Oxalis corniculata*, *Oxalis Martiana*, etc.);
 30 Crucíferas (*Capsella bursa-pastoris*, *Raphanus raphanistrum*,

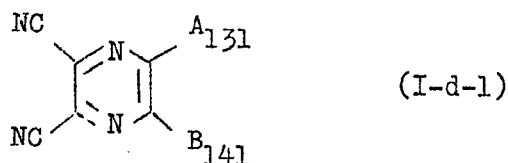
- 1 Brassica nigra, etc.);
 Cariofiláceas (*Stellaria Alsine*, *Cerastium holosteoides*,
Stellaria media, etc.);
 Amarantáceas (*Amaranthus viridis*, *Amaranthus lividus, etc.);*
 5 Quenopodiáceas (*Chenopodium album*, *Chenopodium ficifolium*,
etc.);
 Poligonáceas (*Polygonum persicaria*, *Rumex japonicus. etc.);*
 Ciperáceas (*Cyperus rotundus*, *Cyperus Iria, etc.);* y
 Gramíneas (*Alopecurus aequalis*, *Digitaria adscendens*, *Poa*
 10 *annua*, *Eleusine indica*, *Echinochloa crus-gallis, etc.)*

Muchos de los compuestos herbicidas de esta invención exhiben acciones herbicidas sobresalientes sobre malas hierbas de arrozales, en tratamiento de terrenos sumergidos. Estos compuestos son por lo general no tóxicos para las plantas de arroz transplantadas, y pueden controlar eficazmente las malas hierbas en arrozales, tales como las descritas anteriormente en esta Memoria (véase Tabla 4 que figura más adelante). Por ejemplo, entre los compuestos activos indicados en la Tabla 1, los que tienen las máximas actividades son los compuestos Nos. 130, 143, 176, 177, 192, 213, 214, 218, 222, 223, 229, 230, 235, 236, 237, 241 y 242. Los que tienen la mayor actividad en segundo lugar son los compuestos Nos. 1, 6, 11, 12, 14, 15, 16, 21, 22, 23, 26, 46, 47, 50, 53, 54, 56, 57, 58, 64, 66, 68, 72, 94, 95, 97, 127, 129, 130, 132, 139, 142, 144, 152, 165, 166, 178, 184, 189, 191, 193, 198, 204, 217, 224, 225, 226, 231, 233, 234, 254, 258, 262, 263, 264, 265 y 277.

Así pues, la invención presente proporciona un número de compuestos activos que pueden controlar una amplia variedad de malas hierbas en arrozales sin fitotoxicidad

1 substancial para el arroz transplantado.

Muchas de las composiciones herbicidas de esta invención exhiben actividades herbicidas únicas. Por ejemplo, las que contienen compuestos de fórmula (I-d), en especial aquellos de la fórmula siguiente:



10 en la que A_{131} tiene el mismo significado que A_{13} ; y B_{141} representa un grupo etilamino, n-propilamino, n- o iso-butilamino, 1-carboxietilamino, 1-carboxi-n-propilamino, 1-carboxi-iso-butilamino, 1-carboxi-n-pentilamino, o alilamino, por ejemplo, los compuestos Nos. 176, 177, 178, 189, 15 191, 192, 193, 194, 213, 214, 217, 218, 222, 223, 224, 225, 229, 230, 231, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 241, 242, 243, 244, 245, 248, 255, 256, 258, 259 y 260, mostrados en la Tabla 1, tienen la propiedad de decolorar y marchitar selectivamente (ocasionar clorosis; es decir inhibir la 20 formación de clorofila y/o acelerar su descomposición) malas hierbas sin clorosis para los cultivos útiles. Por consiguiente, son sumamente adecuados como herbicidas altamente selectivos del tipo de clorosis. Además, muchos de los herbicidas que contienen los compuestos de fórmula (I-d-1) 25 no sólo tienen actividades cloróticas y herbicidas selectivas superiores, sino que también ponen de manifiesto un alto nivel de actividad clorótica selectiva tanto en arrozales como en tierras altas de labor, incluso cuando se aplican a dosis bajas por unidad de superficie, y también decoloran y marchitan selectivamente malas hierbas de cultivos 30

1 de arroz y de cultivos en tierras altas de labor, sin clo-
rosis de cultivos importantes, tanto mediante aplicación al
terreno como en aplicación foliar. Esta actividad fisioló-
gica sorprendentemente única es puesta de manifiesto, por
5 ejemplo, por el hecho de que los herbicidas que contienen
los compuestos Nos. 176, 177, 192, 213, 214, 218, 222, 223,
229, 230, 235, 236, 237, 241 y 242, que son los compuestos
más adecuados de fórmula (I-d-1) pueden decolorar y marchi-
tar casi todas las malas hierbas de arrozales, anuales y pe-
10 rennes, tales como *Echinochloa oryzicola*, *Scirpus juncoides*,
Monochoria vaginalis, *Rotala indica*, *Lindernia procumbens*,
Elatine triandra, *Sagittaria pygmaea*, *Cyperus serotinus*,
Sagittaria trifolia, *Sagittaria aginashi*, *Cyperus diffor-*
mis, y *Spirodela polyrhiza* en cultivos sumergidos en un mo-
15 mento comprendido entre la germinación de las malas hier-
bas y su etapa de 2-3 hojas (dentro de aproximadamente 15
días después del transplante de plantas de arroz). Por otra
parte las plantas de arroz como semillas, en la etapa de
2-3 hojas que se plantan a una profundidad de 0,5 a 1 cm
20 o más no son afectadas en absoluto por las acciones cloró-
ticas de los herbicidas de esta invención. Merece la pena
notar en especial que incluso cuando la dosis de estos her-
bicidas es cinco veces mayor que la requerida para ocasionar
clorosis y marchitez de las malas hierbas, estos herbi-
25 cidas no ocasionan en absoluto clorosis a las plantas de
arroz.

Cuando se usan juntamente con los herbicidas de
la invención pequeñas cantidades de herbicidas de arrozales
convencionales, todas las malas hierbas fueron totalmente
30 erradicadas usando incluso dosis inferiores de los ingre-

1 dientes activos de los herbicidas de la invención. Además,
los herbicidas de esta invención no son fitotóxicos para
las plantas de arroz si se suspenden en agua y se rocían
5 sobre un cultivo de arroz sumergido después del transplan-
te o se aplican como gránulos o semejante a un cultivo su-
mergido. Entre las malas hierbas de cultivos de arroz, las
malas hierbas anuales de hoja ancha y las Lemnáceas son es-
pecialmente sensibles a los agentes herbicidas de esta in-
vención, y pueden ser controladas aplicando dosis muy ba-
10 jas de los agentes herbicidas (por ejemplo, en el caso del
compuesto No. 177, 25 a 50 g/10 áreas o menos). *Echinochloa*
oryzicola tanto en las etapas iniciales del crecimiento co-
mo en las intermedias pueden ser decoloradas y marchitadas
completamente aplicando el compuesto No. 177 a una dosis de
15 50 a 100 g/10 áreas o menos. Además, el compuesto No. 177
a una dosis de 100 a 200 g/10 áreas puede decolorar y mar-
chitar *Sagittaria pygmaea* y *Cyperus serotinus*, perennes.

Cuando se cultivan cosechas importantes en tierras
altas de labor y se rocían los herbicidas de esta invención
20 en el momento de la presencia simultánea de malas hierbas,
de modo que pueden depositarse sobre la totalidad de las
superficies de cultivos y de las malas hierbas, malas hier-
bas gramíneas anuales y malas hierbas de hojas anchas, ta-
les como *Digitaria adscendens*, *Eleusine indica*, *Amaranthus*
25 *viridis*, *Chenopodium ficifolium*, *Galinsoga ciliata*, *Polygo-*
num persicaria, *Alopecurus aequalis* y *Amaranthus lividus*,
pueden ser totalmente decoloradas y marchitadas. La dosis
del herbicida de esta invención necesaria para la represión
herbicida total es de aproximadamente 50 a 100 g/10 áreas
30 para el compuesto No. 177. Por ejemplo, el compuesto No. 177

1 muestra acciones cloróticas selectivas sorprendentes ya que
no es fitotóxico para zanahorias a una dosis de hasta
1000 g/10 áreas, para el girasol, el algodón, el arroz, el
maíz y la caña de azúcar a una dosis de hasta 500 g/10 áreas,
5 y para el cacahuete, trigo, soja y rábano a una dosis de
hasta 250 g/10 áreas.

En tratamiento foliar general, los herbicidas de
la invención exhiben efectos más sobresalientes a dosis más
bajas aplicados en un momento dado entre el brote y la eta-
10 pa de 2,5 hojas. Cuando se rocía la superficie total de
una tierra cubierta con césped (Manila grass, Césped Japo-
nés), el compuesto No. 177 a una dosis de 100 g/10 áreas
ocasiona la clorosis y marchitez de la mayor parte de las
malas hierbas anuales, pero no es fitotóxico para el Manila-
15 grass y el césped Japonés, incluso cuando se aplica a una
dosis de 1600 g/10 áreas.

Se examinó la clorosis selectiva sembrando culti-
vos, cubriéndoles con tierra hasta una altura de aproxima-
damente 2 a 3 cm, y aplicando un herbicida que contenía el
20 compuesto de fórmula (I-d-1) de la invención a la superfi-
cie del terreno. Casi todas las malas hierbas mostraban
clorosis y marchitez cuando la dosis era de 50 g/10 áreas
y más, y estaban casi completamente decoloradas y marchi-
tadas a una dosis de 100 g/10 áreas.

25 Malas hierbas importantes de tierras altas de la-
bor incluyen *Digitaria adscendens*, *Polygonum persicaria*,
Galinsoga ciliata, *Amaranthus viridis*, *Chenopodium album*,
Chenopodium ficifolium, *Echinochloa crus-galli*, y *Alopecurus*
aequalis. Por otra parte, cultivos en tierras altas de la-
30 bor que permanecen firmes, sin clorosis, incluyen zanahorias,

1 girasol, algodón, cacahuate, soja, maíz, arroz y rábanos.
Algunos de ellos no sufren de acción clorótica incluso cuando la dosis es de 16 veces (por ejemplo, 1600 g/10 áreas para el compuesto No. 177) mayor que la necesaria para la
5 clorosis y marchitez de las malas hierbas. Además, los herbicidas de esta invención forman una capa tratada firme que no se aprecia con los herbicidas convencionales dentro de 0,5 cm de la superficie del terreno en tierras altas de labor y, por ejemplo, cuando el compuesto No. 177 se aplica
10 en la proporción de 100 g/10 áreas, se descompone gradualmente en la tierra tratada y muestra una actividad residual durante 20 a 30 días.

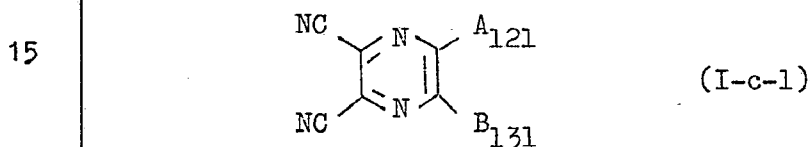
Los herbicidas de esta invención son eficaces también contra una variedad muy extensa de otras malas hierbas de tierras altas de labor incluyendo *Galium Aparin*, *Rumex japonicus*, *Erigeron philadelphicus*, *Erigeron annuus*, y *Capsella bursapastoria*. Se ha encontrado sorprendentemente también, que estos herbicidas muestran efectos herbicidas sobresalientes en el control de malas hierbas perennes tales como *Cyperus rotundus* y *Oxalis Martiana*, que son sumamente difíciles de erradicar.

Cuando un herbicida que contiene un compuesto de fórmula (I-d-1), por ejemplo el compuesto No. 177, se aplica a una dosis de 100 a 200 g/10 áreas y después se mezcla
25 uniformemente con la tierra en una capa superficial con una profundidad de 5 cm, la mayor parte de las malas hierbas anuales y perennes, después de germinar, resultan decoloradas y marchitadas. Cuando se siembran cosechas diversas aproximadamente 20 días después de la erradicación de las malas
30 hierbas, aquellos cultivos que son intrínsecamente sensibles

1 al herbicida no sufren fitotoxicidad. Esto sugiere la aptitud de aplicación de los herbicidas de esta invención como agentes de represión de malas hierbas perennes.

5 Algunos de los herbicidas de esta invención ponen de manifiesto una actividad de ocasionar un síntoma semejante a antiauxina. Ejemplos de compuestos activos que poseen una actividad tal son los compuestos Nos. 119, 181, 190, 191, 196, 199, 207, 266, 268, 276, 291, 292 y 293, indicados en la Tabla 1.

10 Además algunos de los herbicidas de esta invención exhiben una alta actividad de inhibir la germinación de malas hierbas. Por ejemplo, herbicidas que contienen compuestos de la fórmula siguiente



20 en la que A_{121} tiene el mismo significado que A_{12} y B_{131} representa un grupo aliloxi ó 2-propiniloxi, por ejemplo los compuestos Nos. 91, 129, 130, 142 y 143, indicados en la Tabla 1, tienen tal actividad.

Según se ha indicado anteriormente, los herbicidas de esta invención son muy eficaces como herbicidas para tratar terrenos sumergidos en el cultivo del arroz.

25 Los herbicidas de esta invención exhiben por lo general actividades herbicidas altas, como agentes de tratamiento foliar durante el crecimiento de las malas hierbas (véase Tabla 5 que figura más adelante). Muchos de los herbicidas de esta invención son generalmente no selectivos para malas hierbas. Algunos de ellos tienen selectividad fo

1 -liar por contacto para cultivos importantes tales como
arroz y trigo, y reprimen no solamente malas hierbas de la
familia de las gramíneas y otras malas hierbas generales
de hojas anchas, sin fitotoxicidad para el género *Oryza* y
5 el género *Triticum* de la familia de las gramíneas. Esta
notable selectividad específica se pone de manifiesto, por
ejemplo, por el compuesto No. 22 indicado en la Tabla 1,
que es seguro sobre el género *Oryza* y posee un efecto her-
bicida marcado sobre malas hierbas de la familia de las gra-
10 míneas distintas del género *Oryza* tales como trigo y muchas
malas hierbas de hojas anchas. Herbicidas conocidos que po-
seen un grado elevado tal de selectividad de contacto son
el Propanil en el cultivo del arroz y la Atrazina en el
cultivo del maíz. El Propanil pierde su selectividad por
15 reacción con insecticidas de tipo carbamato o insecticidas
orgánicos fosforados y ocasiona de este modo fitotoxicidad,
mientras que el compuesto No. 22 no tiene tal reactividad.
Ejemplos de compuestos activos que exhiben actividad herbi-
cida superior en tratamiento foliar incluyen los compues-
20 tos Nos. 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 130,
143, 176, 177, 213, 214, 222, 223, 225, 229, 262 y 263.

Los herbicidas de esta invención muestran activi-
dad herbicida en el tratamiento de tierras de labor altas
con un contenido de humedad relativamente bajo. Por ejemplo,
25 los compuestos Nos. 176, 177, 191, 213 y 214, muestran ac-
ciones herbicidas superiores en tierras altas de labor. Es-
tos tienen efectos sobresalientes contra *Digitaria adscen-*
dens y *Echinochloa crus-galli* que son malas hierbas gramí-
neas típicas en tierras de labor altas y *Amaranthus viridis*,
30 sin toxicidad para el trigo, el arroz, el maíz, la soja,

1 etc. (véase la Tabla 6). Los compuestos Nos. 176, 177, 191,
213, 214, 222, 230 y 237 son absorbidos por la capa super-
ficial de tierras de labor altas, y ocasionan clorosis no
5 selectiva en casi todas las malas hierbas de tierras de la-
bor altas que se presentan allí, así como marchitan las
mismas. No obstante, no son fitotóxicos para los cultivos
usuales sembrados por debajo de la capa superficial que con-
tiene estos compuestos activos absorbidos en ella.

Los compuestos activos de fórmula (VIII) pueden
10 ser aplicados a un medio de cultivo o a plantas que han de
ser tratadas, tanto solos o, como se hace generalmente, co-
mo composiciones herbicidas que comprenden una cantidad
efectiva como herbicida de uno o más compuestos de fórmula
(VIII) y un excipiente aceptable desde el punto de vista
15 agronómico. Mediante excipiente aceptable desde el punto
de vista agronómico se entiende cualquier substancia que
puede ser usada para disolver, dispersar o difundir un com-
puesto herbicida en las composiciones sin perjudicar su
efecto herbicida y que por sí misma no tiene efecto perju-
dicial sobre el terreno, el equipo, los cultivos o el me-
20 dio ambiente agronómico. Las composiciones herbicidas de
esta invención pueden ser formulaciones sólidas o líquidas
o soluciones. Por ejemplo, el compuesto de fórmula (VIII)
puede formularse en forma de polvos humectables, concentra-
25 dos emulsionables, polvos finos, formulaciones granulares,
aerosoles, o concentrados emulsionables que pueden fluir.
En estas formulaciones los compuestos se diluyen con un
excipiente líquido o sólido, y, si se desea, se incorporan
tensoactivos adecuados.

30

Ejemplos de excipientes sólidos que son útiles

15019

1 en la práctica de esta invención incluyen polvos vegetales
(por ejemplo, almidón, goma arábica, etc.), polvos minera-
les, minerales arcillosos (por ejemplo del grupo de la cao-
linita, del grupo de la montmorillonita, etc.), talco, pi-
5 rofilita, vermiculita, calcita, yeso, gel de sílice, grupo
de las micas, dolomita, magnesita, kieselguhr, cal apagada,
piedra pómez, azufre, sales inorgánicas (por ejemplo, carbo-
nato de calcio), y polímeros sintéticos (por ejemplo, resi-
na fenólica o resina de urea). Ejemplos de excipientes lí-
10 quidos o disolventes que son útiles en la práctica de esta
invención incluyen agua, hidrocarburos alifáticos o alicíc-
licos (por ejemplo n-hexano, ciclohexano, éter de petró-
leo, nafta disolvente, queroseno o aceite ligero), hidrocar-
buros aromáticos (por ejemplo benceno, tolueno, xileno, me-
15 tilnaftaleno, o nafta aromática), alcoholes (p.e. metanol,
etanol, propanol o etilenglicol), hidrocarburos halogenados
(por ejemplo, cloruro de metileno, tricloroetileno, tetra-
fluoroetano, o clorobenceno), éteres (por ejemplo, éter
etílico, tetrahidrofurano, dioxano o etil celosolve), ce-
20 tonas (por ejemplo, acetona, metil-etil-cetona, metil-iso-
butil-cetona, ciclohexanona o isoforona), ésteres (p.e.
acetato de etilo, o acetato de butilo), amidas (por ejemplo,
N,N-dimetilformamida ó N,N-dimetilacetamida), y sulfóxidos
(por ejemplo, dimetilsulfóxido).

25 Emulgentes adecuados incluyen, por ejemplo, los
derivados de óxido de etileno de alcohilfenoles o alcoholes
de cadena larga, mercaptanos, ácidos carboxílicos, y aminas
reactivas y alcoholes polihidroxilados parcialmente esteri-
30 ficados. Sulfatos o sulfonatos solubles en disolventes, ta-
les como las sales alcalino térreas o sales de amina de al-

1 —cohibencenosulfonatos y los sulfatos de alcohol graso y sodio, que poseen propiedades de actividad superficial, pueden ser usados como emulgentes tanto solos como en asociación con productos de reacción del óxido de etileno.

5 El herbicida de esta invención, aun cuando dependiendo de su forma, puede contener generalmente al menos 0,5% en peso, preferiblemente de 1 a 99% en peso, más preferiblemente de 2 a 80% en peso, del compuesto activo de fórmula (VIII) basado en el peso del herbicida.

10 Los herbicidas de esta invención se formulan en cualquier forma deseada tales como polvos finos, gránulos, polvos humectables, soluciones, concentrados emulsionables, y aerosoles, según el método de aplicación. La formulación de estas composiciones herbicidas puede ser efectuada mediante procedimientos conocidos per se en la técnica. Por ejemplo, pueden formularse polvos finos, gránulos y polvos humectables mezclando y pulverizando por lo menos un compuesto activo de fórmula (VIII) y por lo menos un excipiente o diluyente sólido antes descrito, añadiendo una cantidad adecuada de un agente tensioactivo, y mezclándoles uniformemente. Pueden formularse soluciones o concentrados emulsionables disolviendo o dispersando por lo menos un compuesto activo de fórmula (VIII) en por lo menos uno de los excipientes o diluyentes líquidos, y si se desea, añadiendo un agente tensioactivo.

25 Los polvos finos y gránulos pueden contener el compuesto activo en una concentración de 2 a 30% en peso, basada en el peso del herbicida, y los polvos humectables, soluciones y concentrados emulsionables pueden contener de 30 5 a 60% en peso del compuesto activo.

1 Los herbicidas de esta invención pueden contener
también fungicidas, bactericidas, insecticidas, acaricidas,
nematocidas, fertilizantes, agentes reguladores del creci-
5 miento de plantas, y otros herbicidas que se emplean habi-
tualmente en el campo agrícola.

 Los compuestos indicados en la Tabla 3 que figu-
ra seguidamente, pueden emplearse de modo especialmente ven-
tajoso como los otros herbicidas cuyo efecto herbicida
puede aumentarse sinérgicamente usando una combinación de
10 los compuestos activos de esta invención aun cuando difie-
ren según los tipos de malas hierbas que han de ser contro-
ladas, y al método de aplicación. Debe apreciarse que hay
otros herbicidas que pueden exhibir efectos sinérgicos cuan-
do se usan juntamente con los herbicidas de esta invención.
15 En particular, los herbicidas del tipo que perturba el me-
canismo de formación de clorofila de malas hierbas y oca-
siona su clorosis y marchitez, por ejemplo herbicidas que
contienen los compuestos de fórmula (I-d-1) antes mostra-
dos, afectan también a los aminoácidos, proteínas, grasas
20 e hidratos de carbono, que constituyen cuerpos de plantas,
y ácidos nucleicos u hormonas que juegan un papel impor-
tante dentro del cuerpo. Usando una combinación de una can-
tidad pequeña del herbicida de esta invención y otro her-
bicida, su efecto herbicida aumenta de modo tremendo.

25

30

1

Tabla 3

	<u>Nombre vulgar (nombre registrado)</u>	<u>Nomenclatura química</u>
	trifluralín	α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro- -N,N-di-n-propil-p-toluidina
5	emibén	ácido 2,3-dicloro-3-aminobenzoico.
	alaclor (Lasso)	N-metoximetil-2,6-dietil- α -clo- roacetanilida.
	diclobenil (Casoron)	2,6-diclorobenzonitrilo
	cloroprofam (CIPC)	isopropil-N-(3-clorofenil)carba- mato
10	diurón (DCMU)	3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil- urea
	linurón (Afalon)	3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1- -metilurea
	cloronitrofen (CNP)	2,4,6-triclorofenil-4'-nitrofe- nil-éter
	simazina (CAT)	2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s- -triazina
15	atrazina (Gesaprim)	2-cloro-4-etilamino-6-isopropil- amino-s-triazina
	DNBP	2-sec-butil-4,6-dinitrofenol
	simetrina	2-metiltio-4,6-bis(etilamino)-s- -triazina
20	MT-101	α -(β -naftoxi)-n-propioanilida
	SK-223	1-(α, α -dimetilbencil)-3-(4-me- tilfenil)urea
	oxadiazón (Ronstar)	3-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)- -terc-butil-1,3,4-oxadiazol-2- (3H)-ona
25	bentiocarb (Saturn)	S-(4-clorobencil)-N,N-dietiltio- -carbamato
	butaclor (Machete)	2-cloro-2',6'-dietil-N-(n-buto- ximetil)acetanilida
	molinate (Ordram)	S-etil-hexahidro-1H-azepina-1- -carbotioato
	MCP	ácido 2-metil-4-(clorofenoxi)acé- tico
30	swep	metil-N-(3,4-diclorofenil)carba- mato

15019

1 una cantidad tan pequeña del compuesto No. 177 como 25 g/10
áreas hace posible para estos herbicidas exhibir sus accio-
nes herbicidas acusadas. Ejemplos de compuestos sinérgicos
especialmente eficaces son trifluralín, amibén, alaclor,
5 cloroprofam, linurón, DCMU, CAT y atrazine. De éstos, el
trifluralín, el alaclor, el CAT y la atrazina muestran efec-
tos sinérgicos superiores.

En tratamientos de terrenos en el momento de ger-
minación en agua, el efecto sinérgico de los herbicidas de
esta invención y los compuestos sinérgicos mostrados en la
10 tabla anterior, es notable. Por ejemplo, el compuesto No.
177 tiende a tener un efecto herbicida inferior sobre Echi-
nochloa oryzicola que sobre malas hierbas de hojas anchas,
Scirpus juncoides y Eleocharis acicularis, pero usando con-
15 juntamente una dosis baja de simetrina, oxadiazón, benthiocarb,
CNP, butaclor, MCC, etc, junto con este compuesto, su
efecto herbicida sobre Echinochloa oryzicola, malas hierbas
de hojas anchas, Scirpus juncoides y Eleocharis acicularis
aumenta marcadamente. Además, usando benthiocarb y butaclor,
20 cuyas actividades sobre malas hierbas de hojas anchas son
inferiores, o CNP cuya actividad sobre malas hierbas de
hojas anchas y Eleocharis acicularis es inferior, en combi-
nación con el compuesto No. 177, los defectos de estos her-
bicidas pueden ser remediados haciéndoles mostrar efectos
25 herbicidas superiores aun cuando ésto depende de las condi-
ciones de aplicación. Otros herbicidas eficaces que mues-
tran efectos sinérgicos son, por ejemplo, MT101, SK223 y
molinate.

El efecto de sinérgicos sobre los herbicidas de
esta invención en el tratamiento de terrenos sumergidos, en
30

1 -el periodo de crecimiento, muestra la misma tendencia que
en el tratamiento en el brote, y los sinérgicos antes ci-
tados pueden ser usados sinérgicamente. El MCP, propanil y
bentazón son también eficaces.

5 Cuando se usa el herbicida de esta invención jun-
tamente con otros herbicidas, la actividad herbicida puede
ser aumentada notablemente añadiendo una pequeña cantidad
del herbicida de la invención debido a que el mecanismo her-
bicida de los herbicidas de esta invención se diferencia del
10 de otros herbicidas convencionales. La cantidad del otro
herbicida no es crítica, y puede hacerse variar ampliamen-
te según el tipo del herbicida de la invención, el tipo de
malas hierbas, el lugar de aplicación, y las condiciones
de aplicación. Por lo general, el ingrediente activo de
15 fórmula (VIII) se incorpora en una cantidad de 0,5 a 99,5%,
preferiblemente de 2 a 98%, más preferiblemente de 5 a 35%
respecto a la cantidad total de ingredientes activos.

 Como se ha indicado anteriormente en esta Memoria,
los herbicidas de esta invención pueden aplicarse directa-
20 mente al terreno como herbicidas antes del brote y/o des-
pués del brote en tierras de cultivo sumergidas y tierras
altas de labor, o rociarse directamente a las malas hierbas
por tratamiento foliar.

 Así pues, según esta invención, se proporciona
25 asimismo un método para controlar malas hierbas en un cul-
tivo agrícola que comprende aplicar una cantidad efectiva
como herbicida de un derivado de 2,3-dicianopirazina de
fórmula (VIII) al lugar que ha de protegerse de las malas
hierbas.

30 La cantidad del compuesto activo de fórmula (VIII)

1 no es crítica, y puede hacerse variar a lo largo de un am-
plio rango según el tipo de compuesto activo, el tiempo de
aplicación, el método de aplicación, etc. Por lo general
es ventajoso usar este compuesto activo en una cantidad de
5 por lo menos 10 g, preferiblemente 20 a 1000 g, más prefe-
riblemente 50 a 600 g, por 10 áreas. Las proporciones ante-
riores de aplicación son patrones de intentos, y como es
lógico pueden aumentarse o disminuirse según el estado del
cultivo, el estado de habitación de las malas hierbas, etc.

10 La composición herbicida puede ser aplicada me-
diante cualquier método convencional deseado. Por ejemplo,
se rocía desde tierra o desde el aire el lugar a ser prote-
gido de las malas hierbas antes o después de la siembra o
transplante; o puede ser rociado juntamente con las semi-
15 llas en el momento de la siembra. Alternativamente, la ger-
minación de semillas de malas hierbas mezcladas con semi-
llas de cultivos puede ser inhibida sumergiendo las semi-
llas de cultivo en una solución acuosa que contiene el com-
puesto activo de la invención antes de sembrar.

20 Los compuestos activos de fórmula (VIII) tienen
poca fitotoxicidad o no la tienen en absoluto para cultivos
agrícolas útiles y muestran baja toxicidad para mamíferos,
y por consiguiente son muy adecuados como herbicidas.

25 La Formulación y los Ejemplos de ensayo siguien-
tes ilustran la formulación de los herbicidas proporciona-
dos por la presente invención y sus acciones herbicidas.

En estos ejemplos, todas las partes y todos los
tantos por ciento están en peso. Los números de los compues-
tos se refieren a los dados en las Tablas 1 y 2.

30

15019

1 Formulación Ejemplo 1 (polvo humectable)

 Cuarenta partes del compuesto activo de la inven-
ción, 55 partes de una mezcla 2:1 de ZEEKLITE (una marca
registrada de caolinita fabricada por Zeeklite Chemical
5 and Mining Co., Ltd.) y KUNILITE (una marca registrada de
tierra de diatomeas fabricado por Kunimine Industries Co.,
Ltd.) como excipiente y 5 partes de SORPOL 5039 (un nombre
registrado de una composición que contiene un polímero de
polioxietilen-alcohilaril-éter, alcoholato de polioxieti-
10 lensorbitán, derivado de ácido graso polioxietilénico y
alcohilaril-sulfonato preparado por Toho Chemical Indus-
tries Co., Ltd.) como agente tensioactivo, fueron mezclados
y pulverizados para formar un polvo humectable al 40%.

15 Formulación Ejemplo 2 (concentrados emulsionables)

 Quince partes del compuesto activo de la inven-
ción, 80 partes de tetrahidrofurano y 5 partes de SORPOL
800 A (nombre registrado) fueron mezcladas para formar un
concentrado emulsionable al 15%.

20 Formulación Ejemplo 3 (gránulos)

 Diez partes del compuesto activo de la invención,
50 partes de bentonita, 35 partes de KUNILITE y 5 partes de
lignín sulfonato de sodio fueron mezcladas y pulverizadas.
25 Se añadieron diez partes de agua, y la mezcla se agitó uni-
formemente. La mezcla se extruyó desde orificios con un
diámetro de 0,7 mm, se secó, y se cortó en trozos de longi-
tud adecuada para formar gránulos al 10%.

 Los siguientes ejemplos muestran los resultados
30 de ensayar los agentes herbicidas de esta invención en plan

1 -tas, demostrando de este modo sus efectos y los métodos de su uso.

5 Ejemplo de Ensayo 1 (tratamiento de terrenos sumergidos)

10 Tiestos de polietileno (1/5.000 áreas) fueron llenados cada uno con tierra de arrozal (limo arcilloso), y semillas de *Echinochloa oryzicola*, malas hierbas de hojas anchas (*Monochoria vaginalis*, *Rotala indica*, *Lindernia procumbens*), y *Scirpus juncoides*, fueron sembradas a una profundidad de 2 cm desde la superficie de la tierra, y se transplantaron dos plantas de *Eleocharis acicularis*. Al mismo tiempo, plantas de arroz en la etapa de 3 hojas, en grupos cada uno de los cuales constaba de dos plantas, fueron transplantadas a una profundidad de 2 cm y sumergidas a un nivel de 3 cm por encima de la superficie de la tierra.

15 Un polvo humectable que contenía cada uno de los compuestos activos de la invención mostrados en la Tabla 4 fue pesado, se diluyó con 10 ml de agua por tiesto, y se aplicó a la superficie del agua por inmersión. Las plantas de arroz fueron cultivadas luego en una cámara de vidrio, y 3 semanas después del tratamiento, fueron examinados los efectos herbicidas del compuesto activo y su influencia sobre el arroz. Los resultados se indican en la Tabla 4. Las cifras que figuran en la tabla indican los grados de daño para el arroz y la actividad herbicida, clasificados según sigue:

<u>Clasificación</u>	<u>Daño al arroz</u>	<u>Actividad herbicida</u>
5	Marchitez	100% de represión (permanencia de malas hierbas, 0%)

30

15019

1	<u>Clasificación</u>	<u>Daño al arroz</u>	<u>Actividad herbicida</u>
	4	Daño grande	80% de represión (permanencia de malas hierbas, 20%)
5	3	Daño intermedio	60% de represión (permanencia de malas hierbas, 40%)
	2	Daño pequeño	40% de represión (permanencia de malas hierbas, 60%)
	1	Daño ligero	20% de represión (permanencia de malas hierbas, 80%)
10	0	No hay daño	0% de represión (permanencia de malas hierbas, 100%)

Tabla 4

15	Com- puesto Nº	Dosis (g/10a)	Daño al arroz	Actividad herbicida				
				<u>Echino- chloa oryzicola</u>	<u>Malas hier- bas de ho- jas anchas</u>	<u>Scirpus jun- coides</u>	<u>Eleocha- ris aci- cularis</u>	
	1	2000	0,5	5	5	5	5	
		1000	0	5	5	5	4	
		500	0	5	5	4	3	
20	2	2000	0	2	5	0	0	
		3	2000	0	5	5	2	2
			4	2000	0	5	5	0
1000	0	5		5	0	2		
500	0	4		3	0	0		
25	5	2000	0	5	5	5	4	
		1000	0	5	5	4	2	
		500	0	3	3	2	0	
	6	2000	0	5	5	5	4	
		1000	0	5	5	5	2	
		500	0	5	4	4,5	1	
	7	2000	0	5	5	1	4	
		1000	0	5	5	0	2	
		500	0	4	3	0	0	

- continúa -

1	8	2000	0	5	5	5	2
		1000	0	5	5	5	1
		500	0	5	2	2	0
	9	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	4	3
		500	0	5	4	2	2
5	10	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	4,5	5	2
		500	0	4	2	5	0
	11	2000	0	5	5	4,5	2
		1000	0	5	5	4	2
		500	0	5	5	2	1
		250	0	5	4,5	0	1
10	12	2000	0	4,5	4,5	4	2,5
		1000	0	4,5	4,5	4	2
		500	0	4,5	4,5	4	2
		250	0	4,5	4,5	3	1
	13	2000	0	4,5	5	5	2
		1000	0	4	5	4	1
	14	2000	0	5	5	4,5	2
		1000	0	5	5	4	1
		500	0	5	5	3	0
15	15	2000	0	4,5	4,5	5	2
		1000	0	4,5	4,5	4	1
		500	0	4,5	4,5	4	0
	16	2000	0	5	5	5	1
		1000	0	5	5	5	0
		500	0	5	5	5	0
20	17	2000	0	5	5	5	1
		1000	0	4,5	5	4	0
		500	0	4	5	2	0
	18	2000	0	4,5	5	4,5	1
		1000	0	4,5	5	3	0
		500	0	4	4,5	0	0
	19	2000	0	4,5	5	0	0
25	20	1000	1	5	5	5	1
		500	0	4	5	3	0
	21	1000	0	5	5	5	3
		500	0	5	5	5	2
	22	1000	4	5	5	5	4,5
		500	2	5	5	5	3
		250	0	4	5	4	0

- continúa -

P-

Hoja núm. 100

1	23	1000	0	5	5	5	3
		500	0	4	5	4	1
	24	1000	0	4,5	5	3	3
		500	0	4	3	2	2
5	25	1000	0	5	5	5	0
		500	0	4	5	3	0
	26	1000	0	5	5	4	0
		500	0	4,5	5	2	0
		250	0	4	4,5	0	0
	27	2000	0	4	5	1	0
	28	2000	0	5	5	2	0
		1000	0	5	5	1	0
10	29	2000	0	5	5	5	0
		1000	0	4	4	4	0
	30	2000	0	5	5	4	0
		1000	0	3	4	2	0
	31	2000	3	4	5	4	0
		1000	1	3,5	5	3	0
		500	0	3	5	1	0
15	32	2000	0	5	5	4	0
		1000	0	4,5	5	2	0
	34	1000	0	5	5	1	0
		500	0	4	4,5	1	0
	35	2000	0	5	5	3	3
		1000	0	5	5	2	1
20	36	2000	0	4,5	5	3	0
		1000	0	3	5	1	0
	37	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	4,5	1
	39	2000	0	5	5	5	2
		1000	0	5	5	5	0
		500	0	4,5	5	5	0
25	41	2000	0	4	5	4	0
	42	2000	0	4	5	2	0
		1000	0	2	5	0	0
	44	2000	0	3	2	0	0
	45	2000	0	5	5	4	2
		1000	0	5	5	3	0
		500	0	2,5	2	1	0

30

- continúa -

15019

1	46	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	5	2
		500	0	5	5	5	0
		250	0	4,5	4	5	0
5	47	2000	0	5	5	5	3
		1000	0	5	5	4	2
		500	0	5	4,5	3	1
		250	0	5	3	1	0
10	48	2000	0	5	5	4	2
		1000	0	5	5	3	1
		500	0	5	4	1	0
		250	0	5	4	4	0
15	49	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	5	3
		500	0	5	4	4	1
		250	0	5	4	4	0
20	50	2000	0	5	5	3	5
		1000	0	5	5	2	5
		500	0	5	5	1	3
		250	0	5	4	0	2
25	51	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	4	3
		500	0	4	4	3	1
		250	0	5	5	5	4,5
30	52	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	5	3
		500	0	5	3	2	0
		250	0	5	2	0	0
15019	53	2000	0	5	5	5	1
		1000	0	5	5	5	0
		500	0	5	5	5	0
		250	0	5	5	4	0
30	54	2000	0	5	5	5	2
		1000	0	5	5	5	1
		500	0	5	5	4	0
		250	0	5	5	4	0
30	55	2000	0	5	5	1	0
		1000	0	5	4,5	0	0
		500	0	5	4	0	0
		250	0	5	5	5	4,5
30	56	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	5	4
		500	0	5	5	4,5	4
		250	0	5	5	4	3
30	57	2000	0	5	5	5	4,5
		1000	0	5	5	5	2
		500	0	5	5	3	0
		250	0	5	4,5	0	0

- continúa -

1	58	2000	0	5	5	5	4,5
		1000	0	5	5	5	4
		500	0	5	5	5	4
		250	0	4,5	5	5	3
	59	2000	0	2	5	2	0
5	60	2000	0	5	5	5	2
		1000	0	4	5	4	1
	61	2000	0	4	5	4	2
		1000	0	3	5	2	1
	62	2000	0	3	5	4	3
		1000	0	3	5	2	2
10	63	2000	0	4	5	5	2
		1000	0	4	5	5	1
		500	0	3	5	5	0
		250	0	2,5	5	4	0
	64	2000	0	5	5	5	5
		1000	0	5	5	5	4
		500	0	5	5	3	2
15	66	2000	0	5	5	5	5
		1000	0	5	5	5	4
		500	0	4,5	5	4,5	2
	67	2000	0	5	5	5	2
		1000	0	4	5	4	1
		500	0	3	5	2	0
	68	2000	0	5	5	5	5
		1000	0	5	5	5	4
		500	0	5	5	4	2
		250	0	4	5	3	0
20	69	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	5	1
		500	0	5	4,5	3	0
	70	2000	0	5	3	4	0
	71	2000	0	5	5	2	0
		1000	0	5	5	0	0
		500	0	5	4,5	0	0
		250	0	5	4	0	0
25	72	2000	0	5	5	5	2
		1000	0	5	5	5	1
		500	0	4,5	5	4	0
		250	0	4	4	3	0
	73	2000	0	5	5	4	0
		1000	0	5	5	3	0

- continúa -

1	76	2000	0	5	5	5	0
	77	2000	0	3	5	5	3,5
		1000	0	1	5	4	3
		500	0	0	4,5	3,5	2
	78	2000	0	2	5	1	1
5	82	2000	0	5	5	5	3
		1000	0	5	5	5	2
		500	0	5	5	4,5	0
	83	2000	0	4	5	0	0
	84	2000	0	4,5	5	4	0
		1000	0	4	4	3	0
10	87	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	5	2
		500	0	4	5	4	1
		250	0	3	4,5	2	0
	88	2000	0	5	5	5	2
		1000	0	5	5	5	1
		500	0	4	5	3	0
		250	0	2	4,5	2	0
15	89	2000	0	2	3	2	0
	91	2000	0	5	5	5	0
		1000	0	5	5	4	0
		500	0	5	2	2	0
		250	0	4	2	2	0
	92	2000	0	4	5	3	0
	93	2000	0	4	3	4	3
20	94	2000	0	5	5	5	3
		1000	0	5	5	5	1
		500	0	5	4,5	5	0
		250	0	4	4,5	3,5	0
	95	2000	1,5	5	5	5	4,5
		1000	1	5	5	5	4
		500	0	5	5	5	4
		250	0	5	4,5	4,5	3
25	96	2000	0	5	5	5	2
		1000	0	4,5	5	4,5	1
	97	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	4,5	2
		500	0	5	5	2	0
		250	0	5	5	0	0

- continúa -

1	98	2000	0	5	5	4	0
		1000	0	5	5	4	0
		500	0	5	4,5	4	0
	99	2000	0	5	5	5	5
		1000	0	5	5	4,5	4,5
		500	0	4,5	5	3,5	2
5	100	2000	0	4	5	4,5	1
		1000	0	3,5	5	4	0
	101	2000	0	3	5	0	0
		1000	0	2	5	0	0
	102	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	5	1
		500	0	5	5	3	0
10	103	2000	3	5	5	3	2
	104	2000	0	5	5	4	0
		1000	0	1	5	1	0
	107	2000	0	5	5	5	2
		1000	0	5	5	5	1
		500	0	4,5	5	4,5	0
15	108	2000	0	4	4	5	0
	109	2000	0	5	5	5	2
		1000	0	4,5	5	4	1
		500	0	4	5	3	0
	110	2000	0	5	5	5	5
		1000	0	5	5	3,5	4
		500	0	3,5	5	3	2
20	111	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	3	1
	112	2000	0	4	5	5	0
		1000	0	3	1	1	0
	115	2000	0	4	5	0	0
	117	2000	0	4	5	3	0
25	118	2000	0	5	5	5	3
		1000	0	5	5	2	2
	119	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	3	5	4	4
	121	2000	0	1	5	0	0
		1000	0	0	5	0	0
		500	0	0	5	0	0

- continúa -

1	122	1000	0	4	0	0	0
		500	0	4	0	0	0
	123	2000	0	3	4	0	0
	127	2000	0	5	5	5	3
		1000	0	5	5	5	3
		500	0	5	5	4,5	3
5		250	0	3	0	3	0
	129	2000	3,5	5	5	5	4,5
		1000	0	5	5	5	4,5
		500	0	5	5	5	3
		250	0	5	5	4,5	0
	130	2000	1	5	5	5	2
		1000	0	5	5	5	2
		500	0	5	5	5	2
10		250	0	5	5	5	2
		125	0	5	5	5	0
	132	1000	0	5	5	5	0
		500	0	5	5	5	0
		250	0	5	3,5	4	0
	133	2000	0	5	5	5	5
		1000	0	5	5	5	3
15		500	0	5	5	2	0
	134	2000	0	4	5	4	4
		1000	0	3	4	3	3
	135	2000	0	5	5	5	5
		1000	0	4	5	4,5	5
		500	0	3	5	4	5
	136	2000	0	4,5	5	5	2
20	138	2000	0	5	5	4	0
		1000	0	4	5	1,5	0
		500	0	2	5	0	0
	139	1000	0	5	4,5	4	0
		500	0	5	4	1	0
	140	2000	0	5	5	5	0
		1000	0	5	5	5	0
		500	0	5	5	4,5	0
25		250	0	5	5	3	0
	141	2000	0	4	5	4	2
	142	2000	1	5	5	5	3
		1000	0	5	5	5	2
		500	0	5	5	5	2
		250	0	5	5	4,5	2

30

15019

- continúa -

1	143	2000	2	5	5	5	5
		1000	0	5	5	5	5
		500	0	5	5	5	4
		200	0	5	5	5	4
		125	0	5	5	5	4
5	144	2000	3,5	5	5	5	3
		1000	0	5	5	5	3
		500	0	5	5	5	2
		250	0	5	5	5	1
		125	0	4	4,5	4,5	0
	146	2000	0	4,5	5	4	4
		1000	0	4	5	3	3
10	148	2000	1	5	5	5	5
		1000	0	5	5	5	2
		500	0	4	5	4	0
		250	0	3	4	4	0
	149	2000	0	5	5	5	2
		2000	2	5	5	5	5
		1000	1	5	5	4	5
		500	0	5	5	4	4
	152	250	0	4	5	3	2
		2000	0	5	4	4	0
		1000	0	5	1	0	0
		500	0	5	0	0	0
15	156	250	0	5	0	0	0
		125	0	4,5	0	0	0
		2000	0	5	5	2	2
		1000	0	5	5	0	1
	158	500	0	2	5	0	0
		2000	0	5	5	3	1
		1000	0	4	5	1	0
20	164	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	4	5	4	3,5
		500	0	5	5	2	1
		250	0	4,5	5	0	0
	165	2000	0	5	5	5	0
		1000	0	5	5	4	0
		500	0	5	5	2	0
		250	0	4,5	5	0	0
25	166	2000	0	4	5	5	0
		1000	0	4	5	5	0
		500	0	4	5	5	0
		250	0	3,5	4	4	0
	170	2000	0	2	5	0	0
		2000	0	2	4	0	0
30	172	2000	0	2	4	0	0
		1000	2	5	5	5	5
		500	1	5	5	5	5
		250	0	5	5	5	5
	176	125	0	5	5	4	3

1	177	500	2	5	5	5	5	
		250	1	5	5	5	5	
		125	0	5	5	5	4,5	
		62,5	0	5	5	5	4,5	
5	178	2000	0	5	5	5	5	
		1000	0	5	5	5	5	
		500	0	5	5	5	5	
		250	0	4,5	5	5	5	
	179	2000	0	5	5	2	0	
		1000	0	5	5	0	0	
10	180	2000	0	4	0	0	0	
		181	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	4	3	
		500	0	5	5	3	3	
		250	0	4	3	2	0	
	182	2000	2	4	5	5	4	
		1000	1	3	5	5	3	
		500	0	2	5	5	4	
		250	0	1	5	2	0	
15	183	2000	0	5	5	5	4,5	
		1000	0	5	4,5	5	4	
		500	0	2	4,5	1	1	
	184	2000	0	5	5	4,5	5	
		1000	0	5	5	4	4,5	
		500	0	4	5	4	3	
	185	2000	0	3	4	4	3	
		189	2000	0	5	5	5	5
20		1000	0	5	5	5	5	
		500	0	5	5	5	5	
		250	0	4,5	5	5	5	
		190	2000	1	4,5	5	5	3
	191	2000	3	5	5	5	3,5	
		1000	1	5	5	5	2	
		500	0	5	5	5	0	
		250	0	4,5	5	4	0	
25	192	500	0	5	5	5	5	
		250	0	5	5	5	5	
		125	0	5	5	5	5	
		62,5	0	5	5	5	5	
	193	500	0	5	5	5	5	
		250	0	5	5	5	5	
		125	0	4	5	5	5	
		62,5	0	4	4	4	4,5	

- continúa -

1	194	2000	0	5	5	5	3
		1000	0	5	5	4	0
		500	0	5	2	2	0
		250	0	5	1	0	0
	195	2000	0	4	5	4	3
5	198	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	5	4
		500	0	5	5	5	2
		250	0	4	5	5	2
	199	2000	0	5	5	0	0
		1000	0	4	4	0	0
10	200	1000	0	3	5	4,5	4
		500	0	2	5	4	3
		250	0	0	5	4	2
		125	0	0	5	4	0
	201	2000	0	4	4	2	0
	203	2000	2	2,5	5	4	4
		1000	1	1	5	4	4
		500	0	0	5	2	2
15	204	1000	0	5	5	5	5
		500	0	5	5	5	5
		250	0	5	5	5	5
		125	0	4	5	5	5
	208	2000	0	4	4	3	0
	209	2000	0	4	5	5	4
		1000	0	3	5	5	3
		500	0	1	5	4	2
20	210	2000	0	5	5	5	3
		1000	0	4	5	4	1
	212	2000	0	4	5	5	2
		1000	0	4	4	4	1
	213	500	4	5	5	5	5
		250	2	5	5	5	5
		125	0	5	5	5	5
		62,5	0	5	5	5	5
25	214	500	5	5	5	5	5
		250	3	5	5	5	5
		125	1	5	5	5	5
		62,5	0	5	5	5	5
	215	2000	0	4	5	4	3
		1000	0	2	4	3	0

- continúa -

1	216	2000	0	4	5	5	5
		1000	0	3	4,5	4	3
	217	2000	0	5	5	5	5
		1000	0	5	5	5	5
		500	0	5	5	5	5
		250	0	4,5	5	5	4,5
5	218	2000	2	5	5	5	5
		1000	1	5	5	5	5
		500	0	5	5	5	5
		250	0	5	5	5	5
	219	2000	0	3	5	3	0
	221	2000	0	3	5	1	2
10	222	500	0	5	5	5	4,5
		250	0	5	5	5	4,5
		125	0	5	5	5	4
		62,5	0	5	5	5	4
	223	500	0	5	5	5	4,5
		250	0	5	5	5	4,5
		125	0	5	5	5	4,5
		62,5	0	5	5	5	4
15	224	1000	0	5	5	5	4
		500	0	5	5	5	4
		250	0	3	5	5	4
	225	500	3	5	5	5	5
		250	3	5	5	5	5
		125	0	5	5	5	5
		62,5	0	5	5	4	3
20	226	1000	1	5	5	5	3
		500	1	5	5	5	3
		250	0	5	5	5	3
		125	0	1	5	5	0
	227	1000	0	4	3	3	1
	228	1000	0	4	5	5	0
		500	0	1	5	5	0
		250	0	0	5	2	0
		125	0	0	5	2	0
25	229	500	2	5	5	5	5
		250	0	5	5	5	5
		125	0	5	5	4	5
		62,5	0	3	5	1	4,5
	230	500	2	5	5	5	5
		250	0	5	5	5	5
		125	0	5	5	5	5
		62,5	0	5	5	5	5

- continúa -

30

15019

1	231	1000	1	4,5	5	5	5
		500	0	4	5	5	5
		250	0	4	5	5	4
		125	0	4	5	4	3
5	232	2000	0	4	5	4	0
		1000	0	3	5	2	0
		500	0	2	5	1	0
5	233	1000	2	5	5	5	5
		500	2	5	5	5	5
		250	0	2	5	4,5	4
10	234	1000	0	5	5	5	4
		500	0	5	5	5	2
		250	0	5	5	5	1
		125	0	4,5	5	5	1
10	235	1000	0	5	5	5	2
		500	0	5	5	5	1
		250	0	5	5	5	1
		125	0	5	5	5	1
15	236	1000	2	5	5	5	5
		500	1	5	5	5	5
		250	0	5	4,5	5	5
		125	0	5	4,5	5	5
15	237	500	1	5	5	5	5
		250	0	5	5	5	5
		125	0	5	5	5	5
		62,5	0	5	5	5	5
20	238	2000	0	0	5	4	0
		1000	0	0	5	4	0
		500	0	0	5	3,5	0
20	240	2000	0	4	5	0	0
		1000	0	3	5	0	0
25	241	500	0	5	5	5	5
		250	0	4	5	4,5	4
		125	0	2	4	4	4
25	242	500	0	5	5	5	5
		250	0	4,5	5	5	4,5
		125	0	4	5	4,5	3,5
25	243	2000	0	4	5	4,5	0
		1000	0	3	4	3	0
30	244	2000	0	4,5	5	5	4
		1000	0	4	3	3	3
30	246	2000	0	4	5	5	4,5
		1000	0	3	5	5	3

- continúa -

1	247	2000	0	4	5	0	0
		1000	0	1	5	0	0
	249	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	4	5	4	4
	250	2000	0	5	5	3	2
5	251	2000	0	4	5	3	3
		1000	0	3	4	2	3
	252	2000	0	4	5	5	0
		1000	0	4	5	3	0
	253	1000	0	5	5	5	3
		500	0	5	5	3	0
		250	0	4	4	3	0
10	254	500	0	4	5	5	2
		250	0	4	5	5	2
		125	0	4	5	4	2
		62,5	0	4	5	4	2
	255	500	0	0	5	0	1
		250	0	0	5	0	1
		125	0	0	5	0	0
15	256	500	0	1	5	0	0
		250	0	0	5	0	0
		125	0	0	5	0	0
	257	1000	0	0	5	0	0
		500	0	0	5	0	0
		250	0	0	3	0	0
	258	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	5	3
		500	0	5	5	5	3
		250	0	5	5	5	3
20	259	2000	0	5	5	5	5
		1000	0	5	5	4	4
	260	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	5	5	5	4
	261	2000	0	3,5	5	2	2
25	262	1000	0	5	5	5	4,5
		500	0	5	5	5	4,5
		250	0	5	4,5	4	4
	263	2000	0	5	5	5	5
		1000	0	5	5	5	5
		500	0	5	5	4	2
		250	0	5	5	2	0

- continúa -

30

15019

1	264	2000	0	5	5	4,5	4,5
		1000	0	5	5	4	1
		500	0	4,5	5	2	0
		250	0	2	5	0	0
5	265	2000	0	5	5	5	5
		1000	0	5	5	4	4
		500	0	5	5	2	2
		250	0	5	5	0	0
	266	2000	0	5	5	3	5
		1000	0	5	5	3	4
		500	0	3	4,5	1	1
	267	2000	0	5	5	3	5
		1000	0	5	5	3	4
		500	0	4	5	2	1
10	268	2000	0	3,5	5	2	0
		1000	0	3	5	1	0
		500	0	2,5	4,5	0	0
	269	2000	0	4	5	1	0
		1000	0	1	4,5	0	0
	270	2000	0	3	5	0	0
		2000	0	5	5	4,5	4
		1000	0	5	5	4	1
15	271	500	0	4,5	4,5	1	0
		2000	4	5	5	5	4,5
		1000	2	4,5	5	3	1
	272	500	0	3	4	1	0
		2000	0	5	5	4,5	5
		1000	0	5	5	4	5
20	273	500	0	4	5	2	1
		250	0	3	5	0	0
		2000	0	5	5	5	2
		1000	0	5	5	5	0
	274	500	0	4	5	2,5	0
		250	0	2	4,5	1,5	0
		2000	0	5	5	5	2
		1000	0	5	5	3	0
25	276	2000	0	5	5	2	2
		1000	0	2	5	1	1
	277	2000	0	4	5	4	3
		1000	0	3,5	5	4	3
		500	0	3,5	4	3	3
		250	0	3	4	3	2

- continúa -

1	278	2000	0	3	5	4	4,5
		1000	0	2	5	3	4
		500	0	1	5	2	3
	279	2000	0	4,5	4,5	3	0
	282	2000	0	3	4,5	2	1
5	284	2000	0	4,5	5	4,5	0
		1000	0	4,5	5	4	0
	286	2000	0	5	5	5	4
		1000	0	4,5	5	4	2
		500	0	4,5	5	2	0
		250	0	4	5	0	0
	287	2000	0	5	4	2	0
10	289	2000	0	3	4	4	0
		290	2000	0	5	0	0
		1000	0	5	0	0	0
	291	2000	0	2	5	0	0
	292	2000	0	4	5	2	0

15

Ejemplo de ensayo 2 (tratamiento foliar)

20

Semillas de arroz, trigo, *Panicum crus-galli*, *Digitaria adscendens*, *Amaranthus viridis*, y rábanos, fueron sembradas en tiestos sin vidriar llenos con tierra de tierras de labor altas, y cubiertas con una capa de tierra de 1 cm. Cuando brotaron y alcanzaron la etapa de 3-4-hojas un polvo humectable diluido que contenía cada uno de los compuestos activos de la invención mostrados en la Tabla 5, fueron rociadas en la proporción de 100 litros por 10 áreas.

25

El decimoquinto día después del tratamiento, se examinó el grado de daño de cada planta, y los resultados fueron clasificados del mismo modo que en el Ejemplo de Ensayo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

30

15019

Tabla 5

Compuesto No.	Concen- tración (%)	Plantas de ensayo					
		Arroz	Trigo	Rábano	Panicum crus-galli	Digitaria adscendens	Amaranthus viridis
1	1,0	4	4	5	5	5	-
	0,5	2	2	4	3	3,5	-
2	1,0	2	4	5	5	5	-
	0,5	1	2	5	3	5	-
3	1,0	2,5	3	5	5	5	-
	0,5	1,5	2	5	5	4	-
4	1,0	2,5	3	5	5	5	-
	0,5	1,5	1	5	5	5	-
5	1,0	2	2	5	5	5	-
	0,5	0,5	1	5	2	2	-
6	1,0	1	1	4	4	2	-
7	1,0	1,5	3	4	2	4	-
8	1,0	2	2	5	5	5	-
	0,5	1	1	5	4	5	-
9	1,0	0	-	5	2	2	-
10	1,0	1	3	5	5	5	-
	0,5	0	2	5	5	5	-

- continúa -

15019

30 25 20 15 10 5 1

16	1,0 0,5	0 0	--	5 5	4 1	5 2	5 3
17	1,0 0,5	0 0	--	5 5	1 0	3 0	5 4,5
18	1,0 0,5	0 0	--	5 3	4 1	5 2	5 2
19	1,0 0,5	1,5 0	--	5 3	3 0	5 2	3 1
20	1,0 0,5 0,25	4,5 4 2	4,5 4,5 4	5 5 5	5 5 4	5 5 4	5 5 5
21	1,0 0,5 0,25	0 0 0	0 0 0	5 5 2	5 2 0	5 5 3	5 5 5
22	1,0 0,5 0,25	0,5 0 0	5 4 2	5 5 5	5 5 5	5 5 5	--
23	1,0 0,5	--	5 4	5 5	5 3	5 3,5	5 5
24	1,0 0,5 0,25	4,5 3 2	--	5 5 5	5 5 4,5	5 5 5	5 5 5
25	1,0 0,5	2 1,5	--	4,5 1	5 1,5	5 2	5 4,5

- continúa -

	26	35	36	37	42	46	60	61	66	67	75	78	87	88	103	107
30																
25	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
20	5	1	0	0	0	1,5	1,5	1,5	5	3	0,5	2	0	0	0	0
15	5	2	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	4	5	3
10	5	0	0	0	0	1	2,5	2	5	4	3	3	2	1,5	1	2
5	5	2	2	3	2,5	4	4	3,5	5	5	2	4,5	2	3	2	3
1	5	5	5	5	3	-	4,5	4	5	5	-	-	5	5	5	5

15019

30 25 20 15 10 5 1

110	1,0	0	1	2,5	0	4	5
133	1,0	2	-	4	3	4,5	4
139	1,0	1	-	5	5	3	5
144	1,0 0,5	1 0	- -	5 5	4,5 1	5 2	5 5
145	1,0 0,5	2 0	- -	5 4	4 1	5 2	5 5
146	1,0 0,5 0,25	1 0 0	- - -	5 5 5	5 1,5 0	5 3 2	5 5 5
147	1,0	0	-	0	0	0	5
149	1,0	0	-	5	0,5	2,5	3
151	1,0	0	-	5	0	2	5
154	1,0	0	-	5	0	1	4
175	1,0	0	-	5	1,5	2,5	5
176	1,0 0,5 0,25	4 1 0	2 1 0	3,5 3 1,5	4 4 3,5	5 5 4	5 5 5
177	1,0 0,5	0 0	1 0	4 3	4 3	4,5 3	5 5
178	1,0	0	0	4	3	4	3

- continúa -

30	25	20	15	10	5	1
202	1,0	-	5	2	3	5
213	1,0	-	5	5	5	5
	0,5	-	5	4,5	5	5
	0,25	-	5	4,5	5	5
214	1,0	-	4	4,5	4	3
215	1,0	-	2	0	1	4,5
222	1,0	-	5	5	5	5
	0,5	-	5	4,5	5	5
	0,25	-	5	4	5	5
223	1,0	-	5	5	5	5
	0,5	-	5	5	5	5
	0,25	-	5	4	5	5
225	1,0	-	5	5	5	5
	0,5	-	4	5	4,5	4
	0,25	-	3,5	4	4	4
226	1,0	-	1	0,5	4	4
228	1,0	-	1	0	5	3,5
229	1,0	-	5	5	5	5
	0,5	-	5	4	5	5
	0,25	-	0	4	4	4
230	1,0	-	2	5	5	5
	0,5	-	0	3	5	5
233	1,0	-	3	4	5	5

- continúa -

15019

30 25 20 15 10 5 1

234	1,0	0	-	4	2	3	3
235	1,0	0	-	4	1	3	4
237	1,0	0	-	3,5	5	4	4
247	1,0	0	-	0	0	3	5
255	1,0	0	-	0	0,5	1	5
258	1,0	0	-	4	2	4	2
261	1,0 0,5	1,5 0	-	5 5	2 0	5 4,5	- -
262	1,0 0,5	- -	5 2,5	5 5	5 5	5 5	5 5
263	1,0 0,5	1,5 0	-	5 4,5	4,5 4	5 4,5	5 4
264	1,0 0,5	1 0,5	-	5 4	4 1,5	4 2	5 4
265	1,0	1,5	-	5	5	5	5
266	1,0 0,5	- -	0 0	2 2	2 1	4,5 4	5 4
268	1,0	-	0	2	1	3	5
271	1,0 0,5	0 0	- -	3,5 2	1,5 0,5	4 3,5	4 3

- continúa -

	30	25	20	15	10	5	1
272	1,0 0,5	3 1	- -	5 4	5 4,5	5 2	
273	1,0 0,5	1,5 1	- -	4 3	5 3	5 3	
274	1,0	1	-	4	4	4	
294	1,0 0,5 0,25	0 0 0	0 0 0	5 4,5 2	5 4 1,5	- - -	
295	1,0	0	0	1,5	0,5	-	
296	1,0	0	0	3,5	2	-	
297	1,0	0	0	2,5	2	-	
298	1,0	0	0	2	0	-	
299	1,0	0	0	1	1	-	
300	1,0	0	0	1	2	-	
301	1,0 0,5 0,25	0,5 0 0	- - -	4,5 4 1	5 5 5	- - -	
302	1,0 0,5	0,5 0	- -	5 3,5	5 5	- -	
303	1,0	0	-	3	3,5	-	

1

Ejemplo de ensayo 3 (tratamiento del suelo en condición de tierras de labor altas)

5

Tierra de tierras altas de labor se llenó en tiestos de polietileno (1/5.000 áreas) y se niveló. Se sembraron trigo, arroz, rábanos, maiz, y soja y se cubrieron con tierra que contenía las semillas de Digitaria ascendens, Echinochloe crus-galli y Amaranthus viridis a un espesor de 2 cm. Inmediatamente después, se roció un polvo humectable diluido que contenía el compuesto activo de la invención, en la proporción de 200 litros por 10 áreas.

10

Después, se cultivaron las plantas durante 3 semanas en una cámara de vidrio y se examinaron. Los resultados se indican en la Tabla 6. Las cifras de la Tabla muestran los daños ocasionados a los cultivos y las acciones herbicidas sobre las malas hierbas, que fueron clasificadas del mismo modo que en el Ejemplo de Ensayo 1.

15

20

25

30

Tabla 6

Compuesto No.	Dosis (g/10a)	Daño a los cultivos				Actividad Herbicida				
		Trigo	Arroz	Rábano	Maiz Soja	Digitaria adscedens	Echinochloa crus-galli	Amaranthus viridis		
176	1000	0	0	0,5	0	0	0	5	5	5
	500	0	0	0	0	0	0	5	5	5
	250	0	0	0	0	0	0	5	5	4
	125	0	0	0	0	0	0	5	5	4
177	1000	0	0	1	0	0	0	5	5	5
	500	0	0	0	0	0	0	5	5	5
	250	0	0	0	0	0	0	5	5	5
	125	0	0	0	0	0	0	5	5	5
	62,5	0	0	0	0	0	0	5	5	4,5
191	1000	0	0	0	0	0	0	3	3	4
	500	0	0	0	0	0	0	2	1	2
213	500	2	1,5	1	1	0	0	5	5	5
	250	1	0	0	0	0	0	5	5	5
	125	0	0	0	0	0	0	5	5	5
	62,5	0	0	0	0	0	0	5	4,5	5
214	500	2	1,5	2	2	0	0	5	5	5
	250	1	0	0	0	0	0	5	5	5
	125	0	0	0	0	0	0	5	5	5
	62,5	0	0	0	0	0	0	5	4,5	5

1

Ejemplo de Ensayo 4

5

10

Se llenó tierra procedente de tierras de labor altas, en tiestos sin vidriar que tenían un diámetro de 20 cm. Semillas de *Digitaria adscendens* y malas hierbas de hojas anchas (*Chenopodium ficifolium* y *Amaranthus viridis*) fueron mezcladas uniformemente con una capa superficial de 1 cm de la tierra. Inmediatamente después, se aplicó a la superficie de la tierra una mezcla diluida del compuesto activo de la invención y otro herbicida. Las plantas fueron cultivadas durante 20 días y se examinaron. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

15

20

25

30
15019

Com- pues- to No.	Herbicidas		Actividad herbicida		
	Dosis (g/10a)	Otros herbicidas	Dosis (g/10a)	<i>Digitaria adscendens</i>	Malas hier- bas de ho- jas anchas
176	400	-	-	4,5	4,5
	200	-	-	4	4
	100	-	-	3	3,5
177	100	-	-	5	5
	50	-	-	4	4,5
	25	-	-	2,5	2,5
213	25	-	-	3	3
	12,5	-	-	2	2,5
214	25	-	-	3	3
	12,5	-	-	2	2,5
222	25	-	-	3	3
	12,5	-	-	2	2
230	25	-	-	2,5	2,5
	12,5	-	-	1,5	2
237	25	-	-	2	2,5
	12,5	-	-	1	2

- continúa -

1	-	-	trifluralín	40	2,5	2,5
	-	-	"	20	1,5	1,5
	176	100	"	20	4,5	4
	177	25	"	20	5	5
5	214	12,5	"	20	5	5
	-	-	amibén	50	2	2
	-	-	"	25	1	1,5
	213	12,5	"	25	5	5
	222	12,5	"	25	5	5
10	230	12,5	"	25	5	5
	-	-	alaclor	40	3	2
	-	-	"	20	2	1,5
	176	100	"	20	5	5
	214	12,5	"	20	5	5
15	237	12,5	"	20	5	5
	-	-	diclobenil	40	1	1,5
	177	25	"	40	4,5	5
	213	12,5	"	40	5	5
	222	12,5	"	40	5	5
20	-	-	cloroprofam	40	2	1
	176	100	"	40	5	5
	214	12,5	"	40	5	4,5
	230	12,5	"	40	5	4,5
	-	-	linurón	50	2	1,5
25	177	25	"	50	5	5
	230	12,5	"	50	5	5
	237	12,5	"	50	4,5	4
	-	-	diurón	50	2	1,5
	-	-	"	25	0	1

- continúa -

1	176	100	diurón	25	5	5
	213	12,5	"	50	5	5
	237	12,5	"	50	5	5
	-	-	simazina	50	2,0	3
5	-	-	"	25	1,5	2
	177	25	"	25	5	5
	214	12,5	"	25	5	5
	222	12,5	"	25	5	5
	-	-	atrazina	50	2,5	2
10	176	100	"	50	5	5
	222	12,5	"	50	5	5
	230	12,5	"	50	5	5
	-	-	DNBP	500	2	2,5
	-	-	"	250	1	1
15	177	25	"	250	5	5
	214	12,5	"	250	4,5	5
	237	12,5	"	250	4	4,5
	lote sin tratar				0	0

Ejemplo de Ensayo 5

20

Tierra de arrozales se llenó en tiestos Wagner de 20 cm de diámetro. Semillas de *Echinochloa oryzicola*, *Scirpus juncoides* y malas hierbas de hojas anchas (*Monochoria vaginalis*, *Rotala indica* y *Lindernia Procumbens*) fueron mezcladas uniformemente con una capa superficial de 1 cm de la tierra. Además, fueron transplantadas dos plantas de *Eleocharis acicularis*. La tierra fue sumergida a un nivel de 3 cm, y fueron transplantadas a una profundidad de 2 cm plantas de arroz en la etapa de 2 a 3 hojas.

30

Entonces, después del brote de las malas hierbas,

15019

1 -se aplicó gota a gota una mezcla diluida de cada uno de los
compuestos de ensayo y otro herbicida. Después de cultivar
las plantas durante 20 días, se examinaron los grados de
daño para el arroz y las acciones herbicidas de las compo-
5 siciones. Los resultados se indican en la Tabla 8.

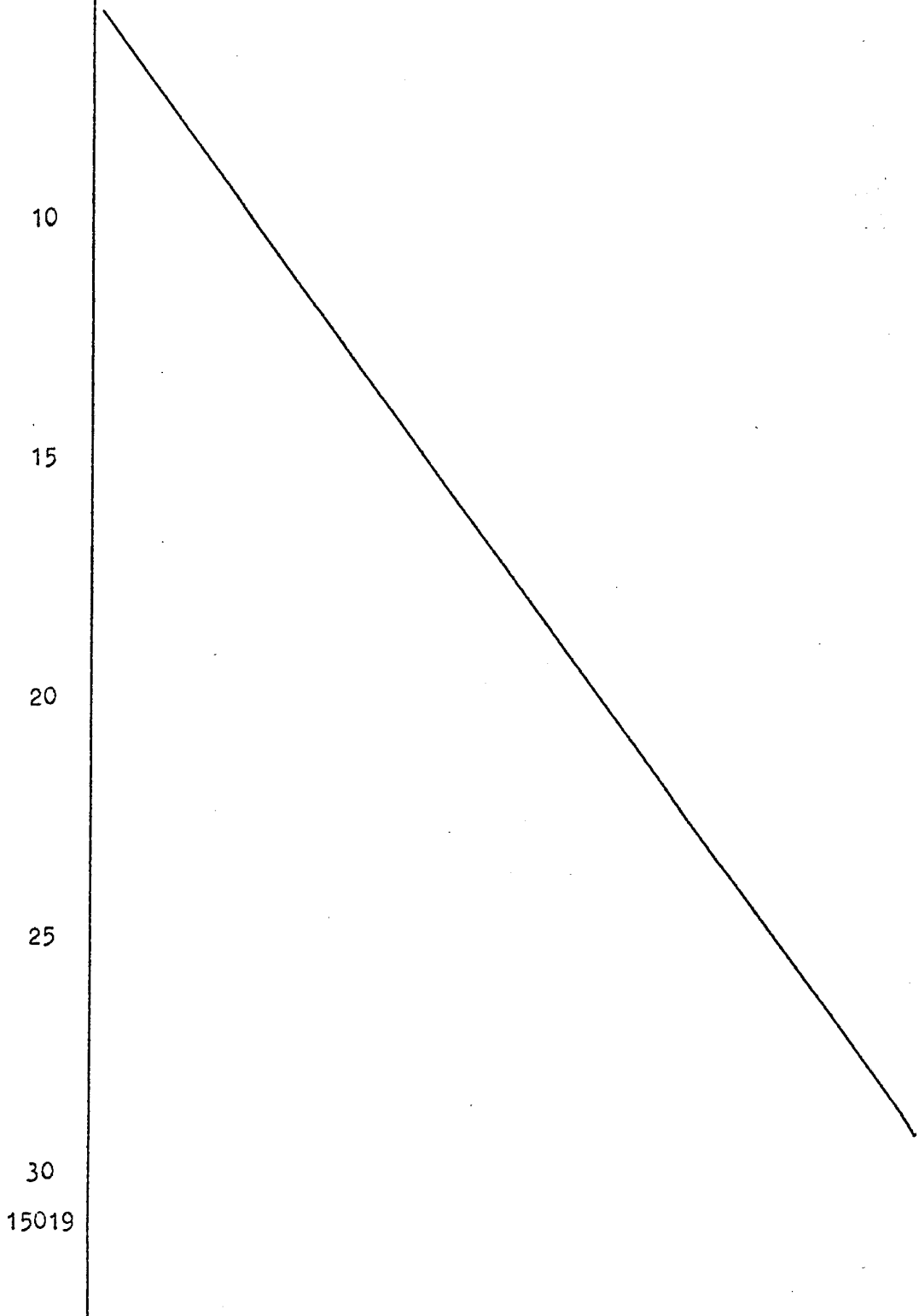


Tabla 8

Comuesto No.	Herbicidas		Daño al arroz	Actividad herbicida			
	Dosis (g/10a)	Otros herbicidas		Echinochloa oryzicola	Malas hierbas de hojas anchas	Scirpus juncooides	Eleocharis acicularis
176	100	-	0	3	4	4	4
	50	-	0	2	3	3	2
	25	-	0	1	1,5	1	1
177	25	-	0	4	5	5	4,5
	12,5	-	0	2	3	3	2
	6,25	-	0	1,5	2	1,5	1,5
213	12,5	-	0	2,5	3,5	3	3
	6,25	-	0	2	2,5	2	2
214	12,5	-	0	1,5	2	1,5	1,5
	6,25	-	0	1	1,5	1	1
217	12,5	-	0	2,5	3	2	2
	6,25	-	0	2	2	1,5	1
222	12,5	-	0	3	3,5	3	2,5
	6,25	-	0	2	2,5	2	2
223	12,5	-	0	2,5	3	2	2
	6,25	-	0	2	2	1,5	1,5
229	12,5	-	0	1,5	2	1,5	1,5
	6,25	-	0	0	1,5	1	0
230	12,5	-	0	1,5	2	2	1,5
	6,25	-	0	1	1,5	1	0

- continúa -

	30	25	20	15	10	5	1
237	12,5 6,25	-	-	2 1	2,5 2	2 1	1,5 1
242	12,5 6,25	-	-	2 1	3 2	2 1	1 0
-	-	simetrina	50	3	3	2	1,5
-	-	"	25	2	2	1	0
177	6,25	"	25	5	5	5	5
213	6,25	"	25	5	5	5	5
214	6,25	"	25	5	5	5	4,5
222	6,25	"	25	5	5	5	5
-	-	MT 101	100	1	2,5	1	1
-	-	"	50	1	2	1	0
177	6,25	"	50	4	5	5	5
217	6,25	"	50	4,5	5	4,5	4
223	6,25	"	50	5	5	5	5
230	6,25	"	50	5	5	5	4,5
-	-	SK 223	200	0	0	3	2
-	-	"	100	0	0	2	2

- continúa -

15019

30 25 20 15 10 5 1

177	6,25	SK 223	100	0	5	5	5	5
214	6,25	"	100	0	5	5	5	5
222	6,25	"	100	0	5	5	5	5
229	6,25	"	100	0	5	5	4	4
-	-	oxadiazón	40	0	3	3	2	0
-	-	"	20	0	3	2,5	1,5	0
176	25	"	20	0	5	5	5	5
177	6,25	"	20	0	5	5	5	5
217	12,5	"	20	0	5	5	5	5
-	-	bentiocarb	100	0	3	2	2	1
-	-	"	50	0	2	0	0	0
176	25	"	50	0	5	5	4,5	4
177	6,25	"	50	0	5	5	5	5
230	6,25	"	50	0	5	5	5	4,5
-	-	cloronitro- fen	100	0	2	3	1	0
-	-	"	50	0	1,5	2	0	0
177	6,25	"	50	0	5	5	5	5

- continúa -

15019

30	25	20	15	10	5	1
214	6,25	50	0	5	5	5
	cloronitro-					
	fen					
237	6,25	50	0	5	4	4
	"					
-	-	50	0	3,5	2	1
	butaclor					
-	-	25	0	3	1	0
	"					
176	25	25	0	5	5	5
	"					
177	6,25	25	0	5	5	5
	"					
229	6,25	25	0	5	5	5
	"					
-	-	100	0	3	2	1
	molinate			1,5		
-	-	50	0	2	2	0
	"			1,5		
176	25	50	0	4	4	4
	"					
177	6,25	50	0	4	5	4,5
	"					
222	6,25	50	0	5	5	4,5
	"					
-	-	25	0	1	1	1
	MCP			3		
-	-	12,5	0	0	1	0
	"			2		
176	25	12,5	0	5	5	5
	"					
213	6,25	12,5	0	5	5	5
	"					
217	6,25	12,5	0	5	4,5	4
	"					
223	6,25	12,5	0	5	5	5
	"					
Lote sin tratar						
		0	0	0	0	0

Total 130

1

Ejemplo de Ensayo 6

Se llenó tierra de arrozales en tiestos de Wagner con un diámetro de 20 cm. Semillas de *Echinochloa oryzicola*, *Scirpus juncoides* y malas hierbas de hojas anchas (*Monochoria vaginalis*, *Rotala indica* y *Lindernia procumbens*) fueron mezcladas uniformemente con una capa superficial de 1 cm de la tierra, y dos plantas de *Eleocharis acicularis* fueron transplantadas. La tierra fue sumergida hasta un nivel de 3 cm, y plantas de arroz en la etapa de 2 a 3 hojas fueron transplantadas a una profundidad de 2 cm.

5

10

Cuando la *Echinochloa oryzicola* creció hasta la etapa de 2,5 hojas, se aplicó gota a gota una mezcla diluida de cada uno de los compuestos activos de la invención y otro herbicida. Después de cultivar durante 20 días, se examinaron los grados de daño para el arroz y las actividades de la composición herbicida. Los resultados se indican en la Tabla 9.

15

20

25

30

15019

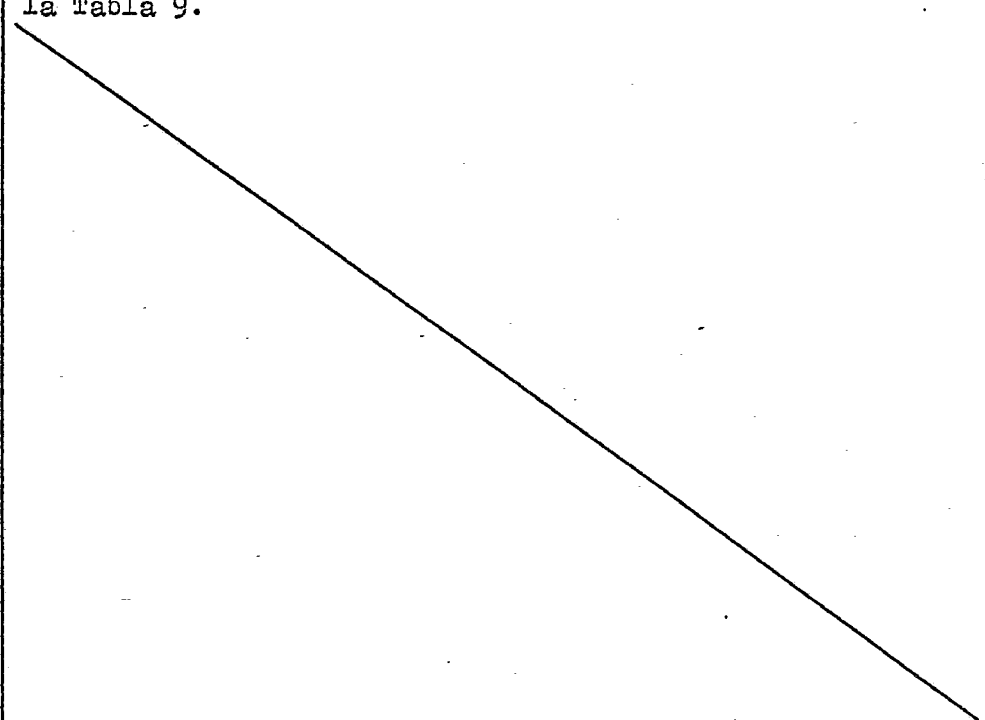


Tabla 9

Compueto No.	Herbicidas		Dosis (g/10a)	Daño al arroz	Actividad Herbicida	
	Otros herbicidas	simetrina			Malas hierbas de hojas anchas	Scirpus juncoideis
176	200	-	-	0	5	5
	100	-	-	0	4	3,5
	50	-	-	0	2,5	2,5
177	50	-	-	0	5	5
	25	-	-	0	3,5	4
	12,5	-	-	0	1,5	2
-	-	simetrina	50	0	2,5	2
-	-	"	25	0	2	3
-	-	"	12,5	0	2	0
176	50	"	12,5	0	5	5
177	12,5	"	12,5	0	5	5
-	-	MT 101	200	0	0	2
-	-	"	100	0	0	1
176	50	"	100	0	4	4,5
177	12,5	"	100	0	4,5	5
-	-	bentlocarb	200	0	3,5	2

- continua -

15019

30

25

20

15

10

5

1

-	-	bentocarb	100	0	3	2	1	2	
		"	50	0	2	1	1	1	
176	50	"	50	0	5	5	5	5	
177	12,5	"	50	0	5	5	5	5	
-	-	butaclor	75	0	3	2	1,5	1	
-	-	"	50	0	2,5	1	1	0	
176	50	"	50	0	5	5	5	5	
177	12,5	"	50	0	5	5	5	5	
-	-	molinate	200	0	3,5	2	1,5	1	
-	-	"	100	0	3	1	1	1	
176	50	"	100	0	5	5	5	5	
177	12,5	"	100	0	5	5	5	5	
-	-	sweep	500	0	3	2,5	2	1	
-	-	"	250	0	2	1,5	0	0	
176	50	"	250	0	5	4,5	4,5	4,5	
177	12,5	"	250	0	5	5	5	5	
-	-	propanil	500	0	3	2,5	1,5	2	
-	-	"	250	0	2	2	1	1	

Hoja num 133

- continúa -

1 Ensayo de Ejemplo 7

Se sembraron diversos cultivos en tierra que contenía el compuesto No. 177 en una concentración de 3, 10, 30 y 100 ppm respectivamente calculada en tierra seca, y se cultivaron durante 20 días. Se examinaron los daños para los cultivos y los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

Concentración (ppm) del compuesto No. 177 en el terreno

Cultivos	3	10	30	100
Zanahoria	0	0	0	0
Girasol	0	0	0	1
Rábano	0	0	0	0,5
Algodón	0	0	0	1
Soja	0	0	0,5	2
Col china	0	0	0	1
Maíz	0	0	1	1,5
Trigo	0	0,5	3,5	5
Arroz	0	0	2	5
Tomate	1,5	3	5	5
Cebolla de Gales	2	3,5	5	5
Remolacha	0	0,5	3,5	5
Calabaza	0	0	1	2,5
Cacahuete	0	0	0	2

Puede apreciarse de los resultados que se indican en la Tabla 10 que la zanahoria tiene la máxima resistencia a este compuesto herbicida, y seguidamente figuran en orden de resistencia decreciente girasol, rábano, algo-

1 dón, cacahuete, col China, soja, maiz y calabaza. El trigo,
el arroz y remolacha tienen un grado medio de resistencia,
y el tomate y la cebolla de Gales son las menos resistentes.

5 Ejemplo de Ensayo 8

Tierra procedente de tierras altas de labor (tierra de ceniza volcánica) que contenía *Digitaria adscendens*, *Amaranthus viridis* y *Polygonum longisetum*, fue llenada en tiestos sin vidriar. Se sembraron cultivos a una profundidad de 1 ó 2 cm y la tierra se niveló. Se aplicó el Compuesto No. 177 en cada una de las concentraciones mostradas en la Tabla 11, y se continuaron los cultivos durante 20 días. Las actividades herbicidas y los daños para los cultivos fueron examinados después. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11

<u>Dosis (g/10a)</u>	<u>3200</u>	<u>1600</u>	<u>800</u>	<u>400</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>0</u>
<u>Acción herbicida</u>								
20 <i>Digitaria adscendens</i>	5	5	5	5	5	5	4,5	0
<i>Amaranthus viridis</i>	5	5	5	5	5	5	4,5	0
<i>polygonum longisetum</i>	5	5	5	5	5	5	4	0
<u>Clasificación de daños</u>								
Arroz (*)								
-1	2	1	0	0	0	0	0	0
-2	1	1	0	0	0	0	0	0
Zanahoria								
-1	0	0	0	0	0	0	0	0
-2	0	0	0	0	0	0	0	0

1

Tabla 11 (continuación)

Dosis (g/10a)	3200	1600	800	400	200	100	50	0
Girasol								
-1	0,5	0	0	0	0	0	0	0
-2	0	0	0	0	0	0	0	0
Algodón								
-1	1	0,5	0	0	0	0	0	0
-2	1	0	0	0	0	0	0	0
Soja								
-1	2	1	0	0	0	0	0	0
-2	2	0	0	0	0	0	0	0
Rábano								
-1	1,5	0	0	0	0	0	0	0
-2	0,5	0	0	0	0	0	0	0
Trigo								
-1	5	5	3	0	0	0	0	0
-2	5	5	2	0	0	0	0	0
Maíz								
-1	3	0	0	0	0	0	0	0
-2	2	0	0	0	0	0	0	0
Cacahuete								
-1	1	0	0	0	0	0	0	0
-2	1	0	0	0	0	0	0	0

10

15

20

(*) -1 indica que la profundidad de la semilla era de 1 cm; y

-2 indica que era de 2 cm.

25

Puede apreciarse de los resultados obtenidos, que la zanahoria tiene la máxima resistencia, y que dosis 64 veces mayores que la dosis eficaz mínima (50 g/10 áreas) son bastante atóxicas para la zanahoria. El girasol tiene la siguiente máxima resistencia. Dosis de aproximadamente 16 a 32 veces tan grandes como las dosis mínimas eficaces no son tóxicas o sólo son ligeramente tóxicas para el algo-

30

15019

1 dón, soja, rábano, maíz, cacahuete y arroz. El trigo permanece sin daño incluso cuando la dosis es 8 veces mayor que la dosis mínima eficaz.

5 Ejemplo de Ensayo 9

Se llenaron con tierra procedente de tierras de labor altas que contenía semillas de diversas malas hierbas, tiestos sin vidriar, y se sembraron e hicieron crecer diversos cultivos. Cuando estos cultivos alcanzaron una etapa de 2 a 3 hojas, se aplicó compuesto No. 177 a la totalidad de la superficie de la tierra en cada una de las concentraciones indicadas en la Tabla 12. Quince días más tarde se examinaron los grados de daño para los cultivos de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

15 Malas hierbas anuales tales como *Digitaria ascendens* se marchitaron casi completamente cuando el compuesto se aplicó en concentraciones de 0,0625 a 0,125%. La zanahoria permaneció sin daño cuando la concentración alcanzaba hasta 1,0%. Los siguientes, en orden de daño creciente fueron girasol, algodón, arroz, caña de azúcar, maíz y cacahuete, y en concentraciones aproximadamente 8 veces mayores que las concentraciones prácticas hubo poca toxicidad o no hubo toxicidad para estos cultivos. Algunas partes cloróticas se recuperaron pronto. El trigo mostró una resistencia considerable, y permaneció sin daño cuando la concentración del compuesto activo alcanzó hasta 4 veces la dosis práctica.

30

1

Tabla 12

<u>Plantas de ensayo</u>	<u>Concentración (%)</u>				
	<u>0,0625</u>	<u>0,125</u>	<u>0,25</u>	<u>0,5</u>	<u>1,0</u>
Digitaria adscendens	3,5	4,5-5	5	5	5
Amaranthus viridis	4	5	5	5	5
Polygonum longisetum	3	4,5	5	5	5
Rumex japonicus	3	4,5	5	5	5
Stellaria neglecta	4,5	5	5	5	5
Galinsoga ciliata	4	5	5	5	5
Zanahoria	0	0	0	0	0
Girasol	0	0	0	0	0,5
Rábano	0	0	0	1	3
Soja	0	0	0	1	3
Algodón	0	0	0	0	3
Trigo	0	0	0	2,5	5
Arroz	0	0	0	0	2
Cacahuete	0	0	0	1	2
Caña de azúcar	0	0	0	0	1,5
Maíz	0	0	0	0	1,5

10

15

20

Ejemplo de Ensayo 10

Una tierra de labor alta fue arada y se rastrelló uniformemente hasta una profundidad de 30 cm mediante una máquina automática y del modo habitual se fertilizó y sembró. La tierra se trató después con el compuesto No. 177. Después de cultivar durante 20 días, las acciones herbicidas y los grados de daño para los cultivos fueron examinados. Los resultados se muestran en la Tabla 13. La zona de tierra fue de 0,5 m x 1 m para cada cultivo.

25

30

La zanahoria no sufrió daño incluso cuando la do-

1 sis fue de 3200 g/10 áreas. El girasol, algodón, rábano,
maíz, soja, y cacahuete estaban libres de fitotoxicidad
cuando la dosis era de 1600 g/10 áreas. Los siguientes en
orden de resistencia decreciente al compuesto herbicida
5 eran la col China, cebolla de Gales y tomate.

Incluso el tomate, que tenía la mínima resis-
tencia, mostró un daño medio a una dosis 4 veces mayor que la
dosis práctica.

10 Tabla 13

	<u>Dosis (g/10a)</u>	<u>3200</u>	<u>1600</u>	<u>800</u>	<u>400</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>0</u>
	<u>Acción herbicida</u>								
	Digitaria adscendens	5	5	5	5	5	5	4	0
15	Amaranthus viridis	5	5	5	5	5	5	4,5	0
	Polygonum longisetum	5	5	5	5	5	5	4	0
	<u>Daño a los cul- tivos</u>								
20	Zanahoria	0	0	0	0	0	0	0	0
	Girasol	1	0	0	0	0	0	0	0
	Algodón	1,5	0	0	0	0	0	0	0
	Rábano	1,5	0	0	0	0	0	0	0
	Maíz	1	0	0	0	0	0	0	0
25	Soja	1	0	0	0	0	0	0	0
	Trigo	3	1	0	0	0	0	0	0
	Cebolla de Gales	4	3	2	1	0	0	0	0
	Tomate	5	4	3	3	0	0	0	0
	Col China	3	2	1,5	0	0	0	0	0
30	Cacahuete	1	0	0	0	0	0	0	0

Ejemplo de Ensayo 11

Veinte anillos de resina de cloruro de vinilo, cada uno de los cuales tenía una altura de 0,5 cm y un diámetro de 10 cm fueron conectadas y llenadas con tierra procedente de tierras altas de labor (tierra arcillosa). Se aplicó Compuesto No. 177 a la superficie de la estructura de los anillos en una cantidad que correspondía a 250-500 g/10 áreas respectivamente. Veinticuatro horas después de la aplicación, se dejó caer lluvia artificial en una cantidad de 20 mm por hora. Después de otras veinticuatro horas se tomaron muestras de la tierra desde cada capa situada 0,5 cm por debajo de la superficie del terreno y se colocaron en placas de Petri. Se cultivaron en las placas semillas de Panicum crus-galli que habían sido forzadas a brotar. Después de cultivar las semillas durante 15 días, fue medido el peso (%) de las partes terrestres del Panicum crus-galli secadas al aire. Los resultados se indican en la Tabla 14.

Tabla 14

<u>Dosis (g/10a)</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>0</u>
<u>Profundidad del suelo (cm)</u>			
0 - 0,5	0	0	100
0,5 - 1	100	100	100
1 - 1,5	100	100	100
1,5 - 2	100	100	100
2 - 2,5	100	100	100
2,5 - 3	100	100	100
3 - 3,5	100	100	100
3,5 - 4	100	100	100

El peso (%) de las partes terrestres secadas al

1 -aire fue determinado recogiendo sólo las partes terrestres
de la planta, secándolas al aire durante 3 días en interio-
res con buena circulación de aire, midiendo el peso de las
partes terrestres secas y calculando su porcentaje basado
5 en el peso seco al aire en un lote sin tratar.

A dosis de 250 y 500 g/10 áreas, se puso de mani-
fiesto una marcada actividad herbicida a una profundidad
comprendida entre 0 y 0,5 cm desde la superficie del suelo,
pero no se apreció actividad por debajo de 0,5-1 cm. Esto
10 muestra que se formó una capa rígida tratada con herbicida
dentro de 0,5 cm desde la superficie del suelo.

Ejemplo de Ensayo 12

15 Veinte anillos de resina de cloruro de vinilo ca-
da uno de los cuales tenía una altura de 0,5 cm y un diáme-
tro de 10 cm, fueron conectados para formar una estructura
de anillo y llenados con tierra procedente de tierras su-
mergidas (tierra arcillosa). La estructura se colocó en un
tiesto con una profundidad de 15 cm, y se llenó con agua
20 hasta un nivel de 13 cm. Después se aplicó compuesto No.
177 a una dosis de 100 g y 200 g por 10 áreas, respectiva-
mente. El agua del tiesto se descargó mediante un sifón de
modo que se obtuvo una disminución de 3 cm en el nivel de
agua durante el periodo de 24 horas. Se suministró apropia-
25 damente agua para mantener el nivel de este agua siempre a
3 cm por encima de la superficie del terreno. Después de
48 horas, se tomaron muestras de la tierra desde cada capa
situada 0,5 cm por debajo de la superficie del suelo y se
colocaron en placas de Petri. Se sembraron semillas de Pa-
nicum crus-galli que habían sido forzadas a germinar. Des-
30

1 -pués de cultivarlas durante 15 días, se determinó el peso de las partes terrestres secadas al aire. Los resultados se indican en la Tabla 15.

5 Puede apreciarse de los resultados que a dosis de 200 y 100 g/10 áreas se reconoció en el suelo una actividad herbicida dentro de 0 a 0,5 cm, pero no se notó actividad herbicida a 0,5 - 1 cm o más abajo. Por consiguiente las plantas de arroz transplantadas a una profundidad de 0,5 a 1 cm o más no sufrieron daño.

10

Tabla 15

<u>Dosis (g/10a)</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>0</u>
<u>Profundidad del suelo (cm)</u>			
15 0 - 0,5	0	0	100
0,5 - 1	100	100	100
1 - 1,5	100	100	100
1,5 - 2	100	100	100
2 - 2,5	100	100	100
20 2,5 - 3	100	100	100
3 - 3,5	100	100	100

Ejemplo de Ensayo 13

25 Se proporcionaron en un campo de césped (5 años después de formación) lotes de ensayo, cada uno con un área de 2 m², y se roció uniformemente sobre estos lotes Compuesto No. 177 en la proporción de 100 litros/10 áreas. Este ensayo se efectuó desde mediados de Mayo a mediados de Junio con el fin de controlar malas hierbas que ya habían crecido. Los resultados se indican en la Tabla 16.

30

15019

1

Tabla 16

<u>Dosis (g/10 a)</u>	<u>1600</u>	<u>800</u>	<u>400</u>	<u>200</u>	<u>100</u>	<u>Lote sin tratar</u>
-----------------------	-------------	------------	------------	------------	------------	------------------------

Actividad Herbicida

5

Digitaria adscendens	5	5	5	4,5	3,5	0
----------------------	---	---	---	-----	-----	---

Polygonum longisetum	5	5	5	4,5	3	0
----------------------	---	---	---	-----	---	---

Cyperus rotundus	5	5	4,5	4	2	0
------------------	---	---	-----	---	---	---

Hydrocotyle sibthorpioides	5	5	5	4,5	2	0
----------------------------	---	---	---	-----	---	---

10

Daño al césped

Césped Japonés	0,5	0	0	0	0	0
----------------	-----	---	---	---	---	---

Hierba de Manila	0	0	0	0	0	0
------------------	---	---	---	---	---	---

15

20

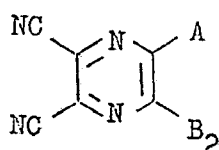
25

30

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento de preparación de un derivado de 2,3-dicianopirazina de fórmula general

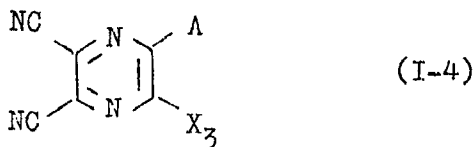


(I-5)

en donde A representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcohol inferior, un grupo fenilo sin substituir o substituido, un grupo bencilo o un grupo de fórmula $-ZR_1$ en la que Z representa un átomo de oxígeno o azufre, y R_1 representa un grupo alcohol inferior sin substituir o substituido, un grupo alqueno inferior, un grupo alquino inferior, un grupo fenilo sin substituir o substituido o un grupo bencilo sin substituir o substituido; y B_2 representa un grupo de la fórmula $-ZR_1$ antes definida o un grupo de fórmula $-N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$ en la que R_2 y R_3 , independientemente uno de otro representan un átomo de hidrógeno, un grupo alcohol inferior sin substituir o substituido, un grupo alqueno inferior, un grupo cicloalcohol, un grupo fenilo sin substituir o substituido, o un grupo bencilo sin substituir o substituido, con la condición de que R_2 y R_3 no representen un átomo de hidrógeno al mismo tiempo, ó R_2 y

mfe

1 R_3 pueden formar un anillo heterocíclico de 3 a 7 eslabo-
 nes juntamente con el átomo de nitrógeno al que están uni-
 dos, conteniendo facultativamente dicho anillo heterocícli-
 co un heteroátomo adicional, que comprende hacer reaccionar
 5 un derivado de 2,3-diciano-5-halopirazina de fórmula

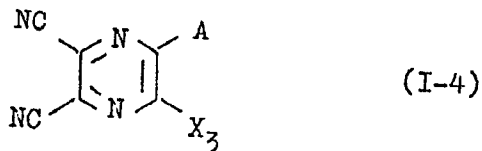


10 en la que A es como se ha definido anteriormente, y X_3 re-
 presenta un átomo de halógeno, con un compuesto de fórmu-
 la



15 en donde B_2 es como se ha definido anteriormente, lleván-
 dose a cabo esta reacción en un disolvente inerte a tempe-
 ratura relativamente baja, de menos de 80°, en presencia
 de un agente que captura el haluro de hidrógeno durante
 un periodo de tiempo que va desde 10 minutos a 2 horas
 aproximadamente.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación
 1ª, que comprende hacer reaccionar un derivado de 2,3-di-
 ciano-5-halopirazina de fórmula



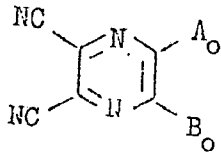
25 en la que A es como se ha definido anteriormente, y X_3 re-
 presenta un átomo de halógeno, con un compuesto de fórmula



30 en donde B_2 es como se ha definido anteriormente, y mez-
 clar o disolver al menos un compuesto de fórmula

mge

1



(VIII)

5

en un vehículo o diluyente sólido o líquido y, si es preciso, un agente tensioactivo.

10

15

3^a.— Un procedimiento según la reivindicación 2^a, que comprende mezclar, además, por lo menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consta de α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-p-toluidina, N-metoximetil-2,6-dietil- α -cloroacetanilida, éter 2,4,6-tricloro-4'-nitrodifenílico, 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triazina, 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, 2-metil-4,6-bis(etilamino)-s-triazina, 5-terc-butil-3-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)-1,3,4-oxadiazolín-2-ona, S-(4-clorobencil)-N,N-dietiltiol carbamato, 2-cloro-2',6'-dietil-N-(n-butoximetil)acetanilida, S-etil-hexahidro-1H-azepina-1-carbotioato, y 3,4-dicloro-n-propionanilida.

20

4^a.— UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN DERIVADO DE 2,3-DICIANOPIRAZINA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ciento cuarenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 02 JUL 1979
P.A.

Oscar de Eizaburu
Por Poder.

30

mle