

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case N<sup>o</sup> PP.19200.

338694

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de una composición fungicida"

-----

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residente en  
Imperial Chemical House, Millbank, Londres,  
S.W.1., Inglaterra.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos fungicidas que como ingrediente activo contienen un derivado de pirimidina, a nuevas pirimidinas, a procedimientos para la obtención de nuevos derivados de pirimidina

5.

338694

-2-

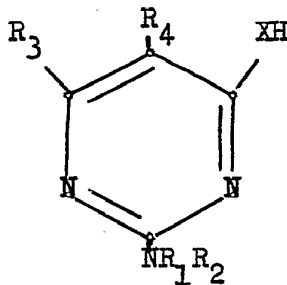
31 MAR. 1967



y a métodos para combatir las enfermedades fungales en las plantas.

De acuerdo con la presente invención se prevé un compuesto fungicida que comprende como ingrediente activo un derivado de pirimidina de fórmula

5.



- o una sal ó un éter del mismo, en la que  $R_1$  y  $R_2$  significan hidrógeno, un hidrocarburo sustituido o sin sustituir, un heterociclo, un radical bencilidin-imino, un radical amino o amino sustituido libre de azufre,
10. un radical ciano, un radical carbamoilo sustituido o sin sustituir, un radical  $R.CO-$  ó  $R.SO_2$ , en el que  $R$  es un radical hidrocarburo sustituido o sin sustituir, o  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de nitrógeno adyacente forman un heterociclo sustituido o sin sustituir que
15. puede contener uno o varios átomos heterocíclicos adicionales y en la que  $R_3$  y  $R_4$  significan hidrógeno, halógeno, un radical hidrocarburo sustituido o sin sustituir enlazado directamente a un átomo de carbono del anillo pirimidínico o a través de un átomo de  $O$  ó de  $S$
20. al mismo, un radical alquilo heterocíclicamente sustituido, un radical nitro, un radical amino sustituido o sin sustituir, siempre que  $R_3$  no sea un radical ami-

330694

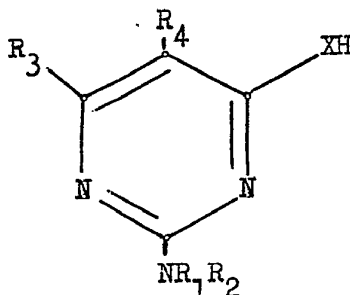
-3-

31



- no, un radical alquilsulfonilo, o  $R_3$  y  $R_4$  juntos formen un radical puenteador alquilenos, sustituido o sin sustituir, y en el que X es un átomo de oxígeno o azufre, y un agente vehículo para el ingrediente activo que comprende un disolvente sólido o un diluyente líquido que contiene un agente humectante.
- 5.

Compuestos fungicidas preferentes según la invención comprenden como ingrediente activo un derivado pirimidínico de fórmula



10. o una sal o un éter del mismo, en el que  $R_1$  significa hidrógeno, alquilo, o aralquilo sustituido o sin sustituir;  $R_2$  es hidrógeno, alquilo, alqueno, arilo sin sustituir o arilo halo-sustituido, alquilo-sustituido o alcóxicarbonil-sustituido, amino, sin sustituir o sustituido, libre de azufre, ciano, alquilo-carbonilo, halo-alquilcarbonilo- heterocíclico, alquilo heterocíclicamente sustituido, carbamilo, ó  $R_1$  y  $R_2$  junto con el átomo N adyacente forman un anillo heterocíclico que puede contener uno o varios átomos heterocíclicos adicionales;  $R_3$  y  $R_4$  significan hidrógeno, halógeno, alquilo, aralquilo, alqueno, alquiltioalquilo, alcóxialquilo, hidroxihaloalquilo, nitro, arilazo ó alquilo heterocíclico que puede contener un átomo de N,
- 15.
- 20.

338694

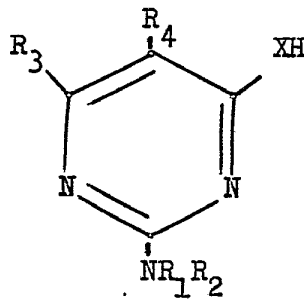
-4-

31 MAR



5. arilo sin sustituir o sustituido o ariloxi, o ariltio, amino, alquilamino o alquilsulfonilo; y X es un átomo de oxígeno o azufre; y un agente vehículo para el ingrediente activo que comprende un disolvente sólido, o un diluyente líquido que contiene un agente humectante.

Compuestos especialmente preferentes según la invención comprenden como ingrediente activo un derivado de pirimidina de fórmula



10. o un éter del mismo, en el que  $R_1$  y  $R_2$  significan hidrógeno o radicales de alquilo inferior, ó  $R_1$  y  $R_2$  junto con el átomo de N adyacente forman un anillo heterocíclico,  $R_3$  es un radical alquilo inferior,  $R_4$  es un radical alquilo inferior o alquenoilo, y X
15. es un átomo de oxígeno o azufre, y un agente vehículo para el ingrediente activo que comprenden un disolvente sólido o un diluyente líquido que contiene un agente humectante.

20. Los ingredientes activos del compuesto fungicida según la presente invención son anfóteros y la invención incluye por lo tanto, como arriba indicado, los compuestos fungicidas en los cuales el ingre-

338694

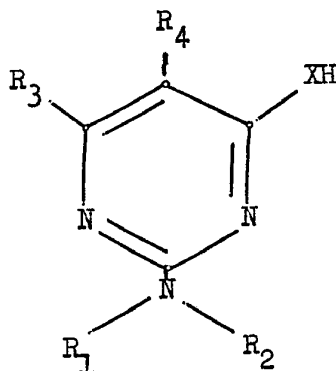
-5-



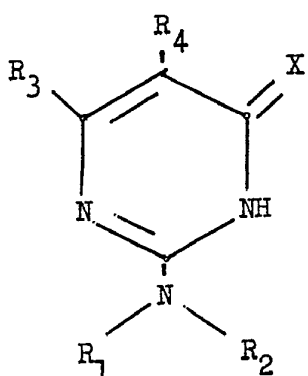
diente activo está presente en forma de una sal.

Las sales preferentes son las sales de metal alcalino y las sales haloideas.

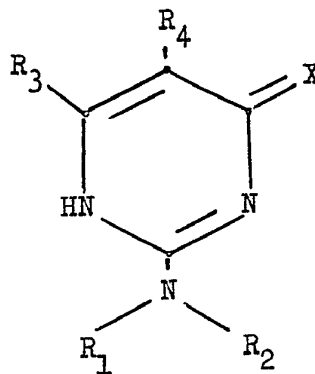
5. Los derivados de pirimidina están referidos, para mayor conveniencia, a través de la presente especificación y reivindicaciones, como teniendo la fórmula



10. en la que X significa azufre u oxígeno. Los compuestos, sin embargo, también existen con estructuras tautómeras de la forma siguiente:



6



338694

-6-

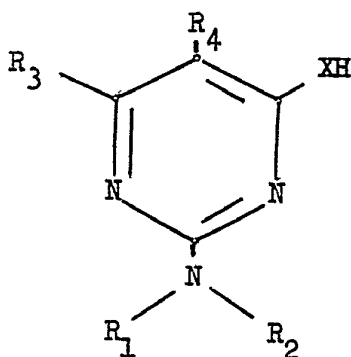
31 MAR 1961



y queda entendido que la presente invención incluye también las formas tautoméricas de tales compuestos.

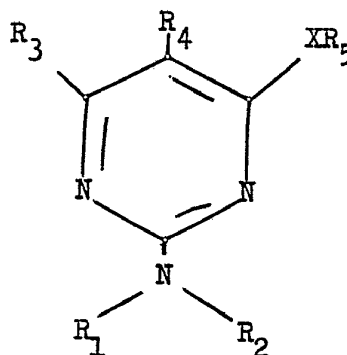
- Derivados de pirimidina específicos de la invención, que han sido encontrados especialmente útiles, se relacionan en las tablas I hasta III más abajo. En la tabla I se mencionan las hidroxipirimidinas y en las tablas II y III se mencionan derivados de pirimidina eterificados con O y S. Los radicales  $NR_1R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  en la tabla I y adicionalmente el radical  $XR_5$  en las tablas II y III corresponden a las fórmulas I y II más abajo.

En estas tres tablas se expresan los puntos de fusión (p.f.) y los puntos de ebullición (p.eb.) en grados centígrados.



FORMULA I

(Tabla I)



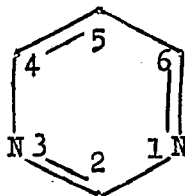
FORMULA II

(Tabla II)

15. En esta especificación la numeración del anillo pirimidínico es como sigue:

338694

-7-



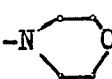
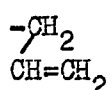


Se hace la observación que las posiciones 4 y 6 son equivalentes.

T A B L A I

HIDROXIPYRIMIDINAS (en las que X en la fórmula I es O)

Los compuestos señalados \* son compuestos nuevos.

Compuesto Nº	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Características físicas
* 1	-NH.CN	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	pto.fusión 295-298º
* 2	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	p.f. 84º
* 3	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p.f. 120º
4	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 102º
* 5	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	p.f. 80º
6	-NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 257º
7	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	p.f. 232-233º
8	-NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	p.f. 277.5-278.5º
* 9		CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 149º
* 10		CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 192-195º
* 11	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	p.f. 140º
12	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		p.f. 174º

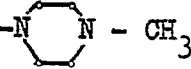


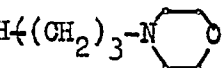






332694

-8-



Tabla I (continuación)

31

COMPUESTO Nº	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Características físicas
* 13	-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Br(p)	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 176º
* 14	-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO.Oc <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (p)	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 147-150º
* 15	-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (p)	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 185-187º
* 16	 - CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 162-164º
* 17	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	p.f. 188-190º
* 18	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 182º
* 19	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	p.f. 181-183º
* 20	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N 	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 139-141º
* 21	-N  -  -N 	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 151º
* 22	-NH-CO-NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 207º
* 23	-NH-NH- 	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 185º
* 24	-N 	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -N 	p.f. 212-216º
* 25	-N(nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 145-148º
* 26	-NH-NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 201-212º
* 27	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 153º
* 28	-NH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 135-137º



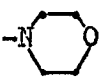
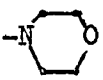
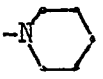
338694

-9-



31 MAR 1967

Tabla I (Continuación)

COMPUESTO Nº	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Características físicas
* 29	-NH-CH <sub>2</sub> - 	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 76º
* 30	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 159º
* 31	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>   CH <sub>2</sub>   SCH <sub>2</sub>	H	p.f. 118º
* 32	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	p.f. 104-105º
* 33	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 84º
* 34	-NHnC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 143º
* 35	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> -	p.f. 235º
37	-NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	p.f. 266-267º
38	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(OH)CCl <sub>3</sub>	p.f. 221-22º (con descompo- sición)
39	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	OH(OH)CCl <sub>3</sub>	p.f. 228-229º (con descomp.)
* 40	-NH-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(OH)CCl <sub>3</sub>	p.f. 196º
41	-NH- 	CH <sub>3</sub>	H	p.f. 205-207º
* 42	-NH.OH <sub>2</sub> .CH=CH	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 165-167º
43	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	p.f. 301º
* 44	-N 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p.f. 201º
* 45	-N 	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	p.f. 174-175º
* 46	-N 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p.f. 157º
* 47	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.f. 141º




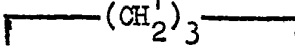

338694

-10-

3









Tabla I (Continuación)

COMPUESTO Nº	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Características físicas
48	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	p.f. 175-176°
49	-NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	n C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	p.f. 234°
50	-NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	n C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	p.f. 236°
51	-NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p.f. 304-306°
52	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	p.f. 127°
53		CH <sub>3</sub>	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p.f. 238°
54		CH <sub>3</sub>	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 126°
55	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		H	p.f. 243°
56	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			p.f. 224-225°
57	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-N=N- 	p.f. 147-150°
58	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	n C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	p.f. 57°
59	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> · N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·HCl	p.f. 280-290°
60	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	p.f. 80-81°
61	NH·NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p.f. 216-218°
62	NH·C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> n	CH <sub>3</sub>	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 154°
63	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	iso C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 150°
64	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	p.f. 94°
65	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·CH· CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub>	p.f. 151°



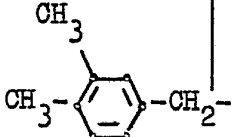
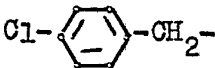
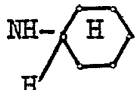
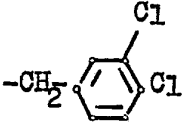
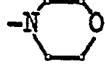
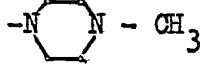

338694 -11-



Tabla I (Continuación)

COMPUESTO Nº	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Características físicas
* 66	NH.CO.CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 128-129º
* 67	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.f. 103-104º
* 68	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl-  -S	p.f. 210º
* 69	NH COCH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 156º
* 70	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 100º
* 71	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -  -S	p.f. 220º
* 72	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	 -CH <sub>2</sub> -S-	p.f. 175-176º
* 73	$\begin{array}{c} \text{NH} \\   \\ \text{NH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} - \end{array}$	CH <sub>3</sub>	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p.f. 291-293º
74	 -CH=N-NH-	CH <sub>3</sub>	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p.f. 199º
* 75	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p.f. 101º
* 76	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p.f. 116-117º
* 77	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p.f. 114-115º
* 78	-NH.SO <sub>2</sub> - 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	p.f. 233-234º
* 79	NH.CO.CH <sub>3</sub>	H	 -O-	p.f. 230-231º






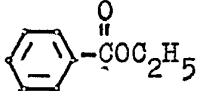
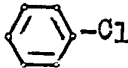
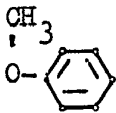
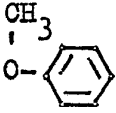
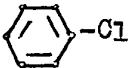
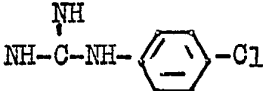
COMPUESTO Nº	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Características físicas
80	NH <sub>2</sub>	H		p.f. 268-270º
* 81	NH.CO.CH <sub>3</sub>	H		p.f. 307º
* 82	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		p.f. 182º
* 83	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		p.f. 220º
* 84		CH <sub>3</sub>	$\cong$ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p.f. 220º
85	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		p.f. 140º
* 86		H	CH(OH)CCl <sub>3</sub>	p.f. 202-203º
* 87		H	CH(OH)CCl <sub>3</sub>	p.f. 205º
* 88		CH <sub>3</sub>	CH(OH)CCl <sub>3</sub>	p.f. 213º
* 89	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH(OH)CCl <sub>3</sub>	p.f. 188-190º
* 90	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.f. 121-122º
* 91	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	p.f. 110-111º

338694

-13-

Tabla I (Continuación)



COMPUESTO Nº	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Características físicas
* 92	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.f. 124-125°
* 93	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		CH <sub>2</sub> =CH·CH <sub>2</sub> -	p.f. 196°
* 94	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl- 	H	p.f. 260-261°
* 95	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.f. 175°
* 96	NH- 	CH <sub>3</sub>	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p.f. 217-219°
* 97	NH- 	CH <sub>3</sub>	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p.f. 216-218°
* 98	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		H	p.f. 280-281°
* 99	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	p.f. 199°
100	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.f. 288-289°
101	NH <sub>2</sub>	Cl	H	p.f. 261°
102	-NH- 	CH <sub>3</sub>	Br	p.f. 267-269°
* 103		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p.f. 268-270°

338694<sup>\*</sup>  
-14-



31 MAR. 1967

Tabla I (Continuación)

Compuesto Nº	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Características físicas
104	NH CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			p.f. 212-213°
105	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	p.f. 175-176°
* 106	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		-OH	p.f. por encima de 340°
107		CH <sub>3</sub>	CHO	p.f. 235°
* 108		CH <sub>3</sub>	H	p.f. 220-222°

338694

-15-


31 MAR. 1967

## T A B L A II

Hidroxipirimidinas eteradas de fórmula general II

(en la que X = O)

Todos estos compuestos son compuestos nuevos

COMPUESTO Nº	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	XR <sub>5</sub>	Características físicas
* 109	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	punto ebullición 126-128°/0,4 mm.
* 110	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	p.e. 125-128°/0,23 mm
* 111	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	O-CH <sub>2</sub> - 	p.e. 118-120°/0,1 mm
* 112	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	p.e. 60-65°/0,1 mm
* 113	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O-CH <sub>2</sub> -OH <sub>2</sub> OH	p.f. 79-80°


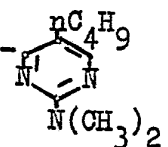
338694

-16-


 T A B L A III  
 31 MAY 1967  
 de fórmula general II

PIRIMIDINAS QUE CONTIENEN AZUFRE

(en la que X = S)

COMPUESTO Nº	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	XR <sub>5</sub>	Características físicas
* 114	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-SH	p.f. 105-106º
* 115	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-S-CH <sub>2</sub> - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -CH <sub>3</sub>	p.f. 48º
* 116	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SH	p.f. 140-141º
* 117	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	p.e. 153º/0.23 mm
* 118	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	23 D 1.5452 p.e. 160º/0,33 mm
* 119	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-S-CH <sub>2</sub> - 	25 D 1.5670 p.f. 52-53º
* 120	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-S.S- 	p.f. 60-62
* 121	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SH	p.f. 162-163º
* 122	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.e. 146º/0,5 mm
* 123	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	SH	p.f. 154-155º
* 124	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	SH	p.f. 149º
* 125	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S-CH <sub>2</sub> - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.f. 64º
* 126	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	p.e. 150º/0,22 mm 23 D 1.5411

338694

-17-



5. Se ha descubierto que se elevan las propiedades fungicidas de los derivados de pirimidina de la invención si ambos radicales  $R_3$  y  $R_4$  son hidrógeno, o si  $R_4$  es un radical alquilo que contiene más de 7 átomos de carbono.

10. Un derivado de pirimidina especialmente útil es aquél en el que  $R_1$  y  $R_2$  son ambos metilo,  $R_3$  es metilo,  $R_4$  es  $nC_4H_9$ , y  $XR_5$  es OH, es decir el compuesto N° 4 en la tabla I anterior. Otros derivados de pirimidina especialmente útiles son aquellos que tienen los siguientes números de compuesto en las tablas anteriores: 2, 3, 9, 12, 28, 30, 37, 62, 70, 75, 91, 116, 117 y 126. Según una forma de la invención preferente se suministran compuestos fungicidas, que comprenden como ingrediente activo la 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina ó la 2,etilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina.

20. Los compuestos fungicidas de la invención tienen actividad contra una gran variedad de enfermedades provocadas por hongos incluyendo las enfermedades específicas siguientes:

25. Puccinia recóndita (tizón marrón) en el trigo  
Phytophthora infestans (añublo tardío) en los tomates  
Sphaeritheca fuliginea (moho pulverulento) en los pepinos
- Erysiphe graminis (moho pulverulento) en el trigo y la cebada
- Podosphaera leucotricha (moho pulverulento) en la manzana
30. Uncinula necator (moho pulverulento) en la vid

336694



-18-

- Plasmopara viticola (moho lanuginoso) en la vid  
Piricularia oryzae (blasto) en el arroz  
Venturia inaequalis (escara) en la manzana  
Pythium ultimum en los guisantes
5. Fusarium culmorum en el trigo
- Una característica especialmente útil de la actividad de los derivados pirimidínicos arriba mencionados es su efecto sistémico, es decir su capacidad de moverse a través de la planta hasta alcanzar cualquier parte de la misma que tenga una infección provocada por hongos y combatir la infección.
10. Los compuestos fungicidas de la invención se pueden emplear para combatir los patógenos de las plantas en varias formas. Así se pueden aplicar al follaje de una planta infectada, a las semillas o al suelo en el cual crecen las plantas o en el que se han de plantar.
15. Según otro aspecto, la invención incluye un método para combatir las infecciones provocadas por hongos indeseados en las plantas crecientes, que comprenden en aplicar en el emplazamiento de la planta un derivado de pirimidina como aquí definido.
20. Según otro aspecto más de la invención incluye un método para tratar el suelo agrícola, que comprende el aplicar al suelo un derivado de pirimidina como aquí definido.
25. La invención incluye por lo tanto un método para combatir los patógenos de las plantas en el cual una planta susceptible a tales patógenos, o las semillas de las mismas, se tratan con derivados de pi-
- 30.

338694

31



-19-

rimidina como aquí definidos.

Los compuestos se pueden emplear para fines agrícolas y hortícolas y el tipo del compuesto empleado en cualquier caso dependerá de la finalidad en particular para la cual se haya de emplear.

5.

Las formulaciones pueden presentarse en forma de polvos de espolvoreo o gránulos en el cual el ingrediente activo se mezcla con un disolvente sólido o vehículo. Diluyentes sólidos adecuados o vehículos

10.

pueden ser por ejemplo caolin, bentonita, kieselgur, dolomita, carbonato de calcio, talco, magnesia en polvo, tierra de Fuller, yeso, tierra de Hewitt, tierra de diatomeas y caolin. Formulaciones para el tratamiento de semillas, por ejemplo, pueden comprender

15.

un agente que ayude a la adhesión del compuesto a la semilla, por ejemplo un aceite mineral.

Las formulaciones pueden presentarse también en forma de polvos dispersables o granos que comprenden, además del ingrediente activo, un agente humectante que facilite la dispersión del polvo o los granos en los líquidos. Tales polvos o granos pueden incluir materiales de carga y similares.

20.

Las formulaciones pueden presentarse también en forma de preparados líquidos para ser empleados como baños o pulverizados que generalmente son dispersiones acuosas o emulsiones que contienen el ingrediente activo en presencia de uno o varios agentes humectantes, agentes de dispersión, agentes emulsionadores o agentes de suspensión.

25.

30.

Agentes humectantes, agentes de disper-

338694



-20-

- persión y emulsión pueden ser del tipo catiónico, aniónico o no-iónico. Agentes adecuados del tipo catiónico comprenden por ejemplo los compuestos amónicos cuaternarios, por ejemplo el bromuro cetiltrimetilamónico. Agentes adecuados del tipo aniónico comprenden por ejemplo los jabones, las sales de los monoésteres alifáticos del ácido sulfúrico, por ejemplo el sulfato de laurilo sódico, las sales de los compuestos aromáticos sulfonados, por ejemplo el dodecibencenosulfonato de sodio, el lignosulfonato de sodio, de calcio o amonio, el sulfonato de butil-naftaleno, y una mezcla de las sales sódicas de los ácidos diisopropil- y triisopropil-naftaleno. Agentes adecuados del tipo no-iónico comprenden, por ejemplo, los productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes grasos, tales como el alcohol oleico, o el alcohol cetílico, o con fenoles alquílicos, tales como el octilfenol, nonilfenol y octilcresol. Otros agentes no iónicos son los ésteres parciales derivados de los ácidos grasos de cadena larga y los anhídridos de hexitol, los productos de condensación de tales ésteres parciales con óxido etilénico, y las lecitinas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Agentes de suspensión adecuados son, por ejemplo, los coloides hidrofílicos, por ejemplo la polivinilpirrolidona y la carboximetil celulosa de sodio, y las gomas vegetales, por ejemplo la goma arábica y la goma tragacanto.
- 25.

- Las dispersiones acuosas o emulsiones se pueden preparar disolviendo el ingrediente activo o los ingredientes en un disolvente orgánico que puede
- 30.

330694

-21-

31 MAR 1961



- contener uno o más agentes dehumectación, de dispersión o de emulsión y después agregar la mezcla, así obtenida, a agua que asimismo puede contener uno o más agentes de humectación, dispersión o emulsión. Disolventes orgánicos adecuados son el dicloruro de etileno, el isopropanol, el propilenglicol, el diacetanol, el tolueno, queroseno, el metilnaftaleno, los xilenos y el tricloroetileno.
5. Las formulaciones se pueden emplear como pulverizados o también en forma de aerosoles en los cuales la formulación se mantiene en un recipiente bajo presión en presencia de un agente de impulsión, tal como fluorotriclorometano o diclorodifluormetano.
10. Mediante la inclusión de aditivos adecuados, por ejemplo para mejorar la distribución, polvos adhesivos y resistentes a la lluvia sobre las superficies tratadas, se pueden adaptar los distintos compuestos a los varios usos para los cuales están destinados.
15. Los derivados de pirimidina se pueden formular asimismo convenientemente mezclándolos con fertilizantes. Un compuesto preferente de este tipo comprende los gránulos de fertilizantes que incorporan por ejemplo mediante revestimiento, un derivado de pirimidina. El material fertilizante puede comprender por ejemplo sustancias que contengan nitrógeno o fosfato.
20. Las formulaciones que se han de emplear en forma de dispersiones acuosas o emulsiones se su-
- 25.
- 30.

336694

-22- 31 MAR. 1967



- ministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del material activo, debiéndose diluir con agua dicha concentrado antes de su empleo. Estos concentrados deben frecuentemente resistir el almacenamiento durante largos períodos y después de tales almacenamientos ser aún capaces de disolverse en agua para formar un preparado acuoso que se mantenga homogéneo durante un tiempo suficiente para que pueda ser aplicado mediante un equipo pulverizador convencional. Los concentrados pueden contener convenientemente de 10 - 85% en peso de ingrediente o de ingredientes activos y generalmente del 25 al 60% en peso del ingrediente o ingredientes activos. Cuando se diluyen para formar preparados acuosos tales preparados pueden contener cantidades variables de ingrediente o ingredientes activos, dependiendo del objeto para el cual se hayan de emplear, pero se puede emplear un preparado acuoso que contenga entre 0,001% y 1,0% en peso de ingrediente o ingredientes activos.
- 5.
- 10.
- 15.
20. Debe quedar entendido que los compuestos fungicidas de esta invención pueden comprender, además de un derivado de pirimidina, uno o más compuestos de otra clase que tengan actividad biológica.
25. Los compuestos de la invención se prepararon en la manera siguiente y se comprobaron contra varias enfermedades provocadas por hongos, y los resultados de estos ensayos se reflejan en las tablas IV a VI a continuación. En los ensayos, se realizaron ambos ensayos, protector y eradicatorio y en el ensayo protector se rociaron las plantas de manera que las hojas
- 30.

338694



quedasen humedecidas con una solución o suspensión  
conteniendo 500 partes por millón de compuesto activo  
y 0,1% de agente humectante, y después de 24 horas se  
inocularon con la enfermedad, la extensión de la cual  
5. se determinó visualmente al final del ensayo. En el  
ensayo eradicatorio las plantas se inocularon con la  
enfermedad y después se rociaron (de manera que las  
hojas quedasen húmedas) después de un número de días,  
dependiendo de la enfermedad, con una solución o sus-  
10. pensión conteniendo 500 partes por millón del compues-  
to activo y 0,1% de agente humectante. Los resultados  
se muestran en las tablas IV a VI como graduación dán-  
dose la magnitud de la enfermedad en porcentos como  
sigue:

15.	Graduación	Magnitud de la enfermedad en %
	0	61 a 100
	1	26 a 60
20.	2	6 a 25
	3	0 a 5

338694



338694

-24-

F A B L A IV

31 MAR 1961

31 MAR 1961

Compu- to	Nº	Puccinia recondita (Tizon marrón)		Phytophthora infestans (Añublo tardío)		Sphaerotheca fuliginea (Moho pulve- ruento)		Erysiphe graminis (Moho pulve- ruento)		Erysiphe graminis (Moho pulve- ruento)		Uredosphaera leucotricha (Moho pul- verulento)		Uncinula necator (Moho pul- verulento)		Plasmopara viticola (Moho lanu- ginoso)		Piricularia oryzae (Blasto)		Venturia inaequalis (Escara)			
		Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad		
1		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
2		0		1		3		3		3		3		1		1		0		0		0	
3		3		-		3		3		3		3		-		-		-		-		-	
4		3		-		3		3		3		3		3		1		0		-		-	
5		2		1		3		1		-		-		0		3		3		-		-	
6		0		1		3		3		1		1		0		2		2		1		1	
7		0		0		2		1		1		1		1		1		3		1		1	
8		0		1		0		0		1		0		0		0		3		0		0	
9		0		2		3		3		3		3		3		2		2		1		1	
10		0		2		0		0		0		1		0		0		3		0		0	
11		0		3		0		0		1		1		0		0		3		1		1	
12		0		0		3		3		3		3		3		2		3		0		0	
13		0		1		0		0		1		1		1		0		0		1		0	
14		0		1		3		3		3		3		2		3		3		0		0	
15		0		2		0		0		0		0		0		0		3		2		2	
16		0		0		3		3		3		3		2		3		3		2		2	
17		0		1		0		0		0		0		0		3		3		1		1	
18		0		0		0		0		0		0		0		0		3		1		1	
19		-		-		2		0		0		0		0		1		1		0		0	
20		0		1		2		3		1		1		1		2		2		1		1	
21		0		2		3		3		1		1		0		0		1		0		0	
22		0		3		0		0		1		1		1		2		2		1		1	

338694

-24-

T A B L A IV

Compues to	Puccinia recondita (Tizón marrón)		Phytophthora infestans (Añublo tardío)		Sphaerotheca fuliginea (Moho pulve rulento)		Erysiphe graminis (Moho pul verulento)		Erysiphe graminis (Moho pulve rulento)		Podosphe leiostr (Moho p verule	
	Trigo 10 días		Tomate 4 días		Pepino 10 días		Trigo 10 días		Cebada 10 días		Manzan 7-14 días	
	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0	0	1	-	3	3	3	-	3	-	3	-
3	3	0	-	-	3	3	0	-	3	-	3	-
4	3	0	-	-	3	3	3	-	3	-	3	-
5	2	0	1	-	3	1	2	-	-	-	-	-
6	0	0	1	-	3	3	1	-	1	-	1	-
7	0	0	0	-	2	1	1	-	3	-	0	-
8	0	0	1	-	0	0	1	-	0	-	0	-
9	0	0	2	-	3	3	2	-	3	-	1	-
10	0	1	2	-	0	0	0	-	0	-	1	-
11	0	1	3	-	0	0	0	-	0	-	0	-
12	0	0	0	-	3	3	2	-	1	-	3	-
13	0	0	1	-	0	3	-	-	-	-	-	-
14	0	0	1	-	3	3	1	-	-	-	2	-
15	0	0	2	-	0	2	0	-	0	-	2	-
16	0	0	0	-	0	3	0	-	0	-	2	-
17	0	0	1	-	3	1	2	-	0	-	0	-
18	0	0	0	-	0	0	0	-	0	-	1	-
19	-	-	-	-	2	0	-	-	0	-	0	-
20	0	0	1	-	2	3	1	-	-	-	-	-
21	0	0	2	-	3	3	0	-	1	-	1	-
22	0	0	3	-	0	0	1	-	-	-	-	-

**POOR  
QUALITY**

338694



31 MAR 1967

31 MAR 1967

ve	Fodosphaera leucostricha (Moho pulverulento)		Uncinula necator (Moho pulverulento)		Plasmopara viticola (Moho lanuginoso)		Piricularia oryzae (Elasto)		Venturia Inaequalis (Escara)	
	Manzana 7-14 dias		Vid 14 dias		Vid 7 dias		Arroz 7 dias		Manzana 14 dias	
d	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad
-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	1	-	1	-	0	-	0	-
3	1	-	0	-	3	-	-	-	-	-
3	3	-	1	-	0	-	-	-	-	-
-	-	-	0	-	3	-	-	-	-	-
1	-	-	0	-	2	-	0	-	1	-
0	-	-	1	-	3	-	3	-	1	-
0	-	-	0	-	3	-	0	-	0	-
1	-	-	0	-	2	-	2	-	1	-
1	-	-	0	-	3	-	-	-	-	-
0	-	-	0	-	3	-	0	-	1	-
3	3	-	0	-	3	-	1	-	0	-
-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-
2	-	-	0	-	3	-	-	-	-	-
2	-	-	0	-	3	-	0	-	0	-
2	-	-	0	-	3	-	2	-	2	-
0	-	-	0	-	3	-	2	-	-	-
1	-	-	0	-	3	-	1	-	1	9
0	-	-	0	-	1	-	0	-	1	-
-	-	-	2	-	2	-	-	-	-	-
1	-	-	0	-	0	-	1	-	0	-
-	-	-	1	-	2	-	-	-	-	-

338694



-25-

338694

Tabla IV Continuación

31

Compueto	No	Puccinia recondita (Fisión marrón)		Phytophthora infestans (Añubio tardío)		Sphaerotheca fuliginea (Moho pulve-ruento)		Erysiphe graminis (Moho pul-ruento)		Erysiphe graminis (Moho pulve-ruento)		Botrytis cinerea (Moho pulve-ruento)		Uncinula necator (Moho pul-ruento)		Plasmodium viticola (Moho lanu-ginoso)		Fusicularia oxysae (Blasto)		Venturia inaequalis (Escara)		
		Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	
23		0	0	0	0	3	3	3	3	3	3	2	0	0	0	1	7	1	0	14	14	0
24		0	0	1	0	0	0	1	0	1	1	1	0	2	0	2	7	2	1	7	14	1
25		0	0	0	3	3	3	2	3	2	0	0	0	0	0	2	7	2	1	7	14	1
26		0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	7	0	0	7	14	0
27		0	0	0	3	3	3	3	0	3	0	3	0	0	0	2	7	1	1	7	14	2
28		0	0	2	3	3	3	3	3	3	0	0	0	1	0	3	7	0	0	7	14	0
29		1	0	2	2	3	3	2	3	3	0	0	0	0	0	0	7	0	0	7	14	0
30		0	0	2	3	3	3	3	3	3	3	3	0	0	0	0	7	0	0	7	14	1
32		0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2	7	0	0	7	14	0
33		3	0	0	2	2	3	3	3	3	2	2	0	0	0	0	7	1	0	7	14	0
34		0	0	1	3	3	3	2	3	2	3	3	0	0	0	0	7	0	0	7	14	1
35		0	0	0	3	3	3	3	3	3	3	3	0	0	0	0	7	0	0	7	14	0
37		0	0	3	3	3	3	2	3	2	3	3	0	0	0	0	7	0	0	7	14	1
38		0	0	3	3	3	3	1	3	1	1	0	0	0	0	0	7	0	0	7	14	2
39		3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	1	0	7	14	0
40		1	0	0	3	3	3	2	3	2	3	3	0	0	0	0	7	0	0	7	14	0
41		0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	7	14	0
43		2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	2	0	7	14	1
44		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	1	0	7	14	0
45		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	7	14	0
46		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	7	14	1
47		2	0	1	3	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	7	14	0

338694

-25-

Tabla IV Continuación

Compues to Nº	Puccinia recondita (Tizón marrón)		Phytophthora infestans (Añublo tardío)		Sphaerotheca fuliginea (Moho pulve- rulento)		Erysiphe graminis (Moho pul- verulento)		Erysiphe graminis (Moho pulve- rulento)		Dothosph leucotr (Moho p rulent	
	Trigo 10 dias		Tomate 4 dias		Pepino 10 dias		Trigo 10 dias		Cebada 10 dias		Manzana 7-14 dias	
	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Er
23	0	0	0	-	3	3	1	-	3	-	2	-
24	0	0	1	-	0	0	1	-	0	-	1	-
25	0	0	0	-	3	3	0	-	2	-	0	-
26	0	0	1	-	0	0	0	-	3	-	0	-
27	0	0	0	-	3	3	3	-	0	-	3	3
28	0	0	2	-	3	3	3	1	3	-	0	-
29	1	0	2	-	2	3	2	-	3	-	0	-
30	0	0	2	-	3	3	3	1	3	-	3	3
32	0	0	0	-	1	0	0	-	0	-	0	-
33	3	0	-	-	2	2	3	-	3	-	2	-
34	0	0	1	-	3	3	2	1	3	-	2	-
35	0	0	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-
37	0	0	3	-	3	3	2	-	3	-	3	-
38	0	0	3	-	3	1	1	-	1	-	1	-
39	3	0	-	-	1	0	0	-	0	-	0	-
40	1	0	0	-	3	3	2	-	-	-	-	-
41	0	0	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43	2	0	0	-	0	-	0	-	1	-	-	-
44	0	0	0	-	0	0	0	-	0	-	1	-
45	0	0	0	0	0	0	0	0	2	-	0	-
46	0	0	0	-	0	0	0	-	0	-	0	-
47	2	0	1	0	3	3	0	-	0	-	0	-

POOR  
QUALITY

338694

31 MAR 1961



ad	Podospaera leucotricha (Moho pulve- rulento)		Uncinula necator (Moho pul- verulento)		Plasmopara viticola (Moho lanu- ginoso)		Piricularia oryzae (Blasto)		Venturia Inaequalis (Escara)	
	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad
	2	-	0	-	1	-	1	-	0	-
	1	-	2	-	2	-	2	-	1	-
	0	-	0	-	2	-	2	-	1	-
	0	-	0	-	3	-	0	-	0	-
	3	3	0	-	2	-	1	-	2	-
	0	-	1	-	0	-	3	-	0	-
	0	-	0	-	1	-	0	-	0	-
	3	3	0	-	1	-	0	-	1	-
	0	-	1	-	2	-	0	-	0	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	0	-	1	-	0	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	0	-	1	-	0	-	1	-
	1	-	0	-	0	-	0	-	2	-
	0	-	0	-	0	-	1	-	0	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
	-	-	0	-	1	-	2	-	1	-
	1	-	1	-	0	-	1	-	0	-
	0	-	0	-	3	0	0	-	0	-
	0	-	0	-	0	-	0	-	1	-
	0	-	1	-	0	-	0	-	0	-



# 338694

-26-

Tabla IV continuación

Compues to  Nº	Puccinia recondita (Tizón marrón)		Phytophthora infestans (Añublo tardío)		Sphaerotheca fuliginea (Moho pulve- rulento)		Erysiphe graminis (Moho pul- verulento)		Erysiphe graminis (Moho pulve- rulento)		Podosphe leucotric (Moho pul- rulento)	
	Trigo 10 días		Tomate 4 días		Pepino 10 días		Trigo 10 días		Cebada 10 días		Manzana 7-14 días	
	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad
48	0	0	0	1	0	0	2	-	3	-	3	-
49	0	0	0	1	0	1	3	-	0	-	0	-
50	0	0	0	0	0	0	1	-	0	-	3	-
51	0	0	0	0	1	0	2	-	0	-	1	-
52	0	0	0	-	0	0	2	-	1	-	1	-
53	0	0	0	-	0	0	0	-	0	-	1	-
54	0	0	0	0	3	1	3	-	1	-	1	-
55	0	0	0	0	0	0	0	-	0	-	0	-
56	0	0	0	0	0	1	0	-	1	-	0	-
57	0	0	0	0	0	0	1	-	1	-	2	-
58	0	2	3	0	0	1	1	-	2	-	0	-
59	0	0	0	-	0	0	0	-	0	-	1	-
60	0	0	0	0	0	1	0	-	0	-	0	-
61	0	0	0	0	0	1	0	-	0	-	2	-
62	0	0	0	0	3	3	3	-	3	-	0	-
63	-	-	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-
64	3	3	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
65	0	0	0	0	3	3	0	-	2	-	-	-
66	0	0	0	0	3	3	1	-	3	-	-	-
67	0	0	0	0	3	3	0	-	0	-	-	-
68	0	0	0	-	0	0	0	-	0	-	-	-
69	1	0	0	0	3	2	0	-	1	-	-	-
70	0	0	0	0	3	3	3	-	3	-	3	-

**POOR  
QUALITY**





338694

Tabla IV Continuación

Compuesto No	Puccinia recondita (Tizón marrón)		Phytophthora infestans (Añublo tardío)		Sphaerotheca fuliginea (Moho pulverulento)		Erysiphe graminis (Moho pulverulento)		Erysiphe graminis (Moho pulverulento)		Podosphe leucotri (Moho pulverulento)	
	Trigo 10 días		Tomate 4 días		Pepino 10 días		Trigo 10 días		Cebada 10 días		Manzana 7-14 días	
	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad
71	0	0	0	-	0	0	0	-	2	-	-	-
72	0	0	0	-	0	0	0	-	0	-	-	2
73	0	0	2	-	0	0	1	-	3	-	-	1
74	1	0	0	-	0	0	1	-	0	-	-	0
75	0	0	-	-	3	3	3	-	3	-	-	3
76	0	0	-	-	3	3	3	-	3	-	-	1
77	3	0	-	-	2	3	-	-	-	-	-	3
79	0	0	0	2	-	0	-	-	-	-	-	-
80	0	0	1	0	-	0	-	-	-	-	-	-
81	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
82	0	0	1	0	0	0	-	-	-	-	-	-
83	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	0
84	1	0	2	0	-	2	-	-	-	-	-	0
85	0	0	0	-	0	0	-	-	-	-	-	3
86	0	0	-	-	0	0	1	-	0	-	-	0
87	0	0	0	0	0	0	2	-	0	-	-	3
88	0	0	0	1	0	1	0	-	0	-	-	0
89	0	0	1	0	0	1	0	-	0	-	-	0
90	0	0	-	-	3	3	2	-	3	-	-	1
91	1	1	-	-	3	3	3	-	3	-	-	-
100	0	0	0	-	2	0	3	-	0	-	-	1
101	2	0	1	-	3	0	0	-	0	-	-	0

POOR QUALITY

338694

31 MAR



31 MAR

Podosphaera leucotricha (Moho pulverulento)		Uncinula necator (Moho pulverulento)		Pasmopara viticola (Moho lanuginoso)		Piricularia oryzae (blasto)		Venturia Inaequalis (Escara)	
Manzana		Vid		Vid		Arroz		Manzana	
7-14 dias		14 dias		7 dias		7 dias		14 dias	
Prot	Edad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad
-	-	0	-	0	-	0	-	1	-
2	-	0	-	0	-	0	-	0	-
1	-	-	-	2	-	0	-	1	-
0	-	-	-	2	-	1	-	0	-
3	-	3	-	1	-	1	-	0	-
-	-	-	-	-	-	0	-	-	-
3	-	3	-	2	-	3	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0	-	0	-	0	-	2	-	1	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0	-	0	-	0	-	3	-	-	-
0	-	-	-	-	-	0	-	-	-
3	-	-	-	-	-	0	-	-	-
0	-	0	-	1	-	3	-	2	-
3	-	0	-	1	-	3	-	0	-
0	-	0	-	0	-	0	-	3	-
0	-	0	-	0	-	0	-	3	-
1	-	0	-	0	-	0	-	0	-
-	-	2	-	2	-	-	-	0	-
1	-	0	-	3	-	0	-	1	-
0	-	2	-	0	-	0	-	0	-

338694

-28-

Tabla IV Continuación

Compuesto Nº	Puccinia recondita (tizón marrón)	Phytophthora infestans (ahublo tardío)	Sphaerotheca fuliginea (Moho pulve- ruento)	Erysiphe graminis (Moho pulve- ruento)	Erysiphe graminis (Moho pulve- ruento)	Puccinia leucotricha (Moho pulve- ruento)	Uromyces neocator (Moho pulve- ruento)	Plasmopara viticola (Moho pulve- ruento)	Piricularia oryzae (blasto)	Venturia Inaequalis (Sacara)
	Trigo 10 días	Monate 4 días	Pepino 10 días	Trigo 10 días	Cebada 10 días	Lanzana 7-14 días	Vid 14 días	Vid 7 días	Arroz 7 días	Lanzana 14 días
	Prot Erad	Prot Erad	Prot Erad	Prot Erad	Prot Erad	Prot Erad	Prot Erad	Prot Erad	Prot Erad	Prot Erad
102	0 0	0 -	0 0	1 -	3 -	2 -	3 -	3 -	2 -	0 -
103	0 0	0 -	0 0	0 -	0 0	0 -	3 -	3 -	1 -	0 -
104	2 0	2 -	0 1	0 -	2 -	0 -	1 -	3 -	1 -	2 -
105	0 0	0 -	3 3	0 -	0 0	1 -	1 -	0 -	0 -	0 -
106	1 0	0 -	0 0	0 -	1 -	0 -	2 -	2 -	3 -	2 -
107	0 0	3 -	0 0	0 -	0 0	0 -	1 -	3 -	1 -	2 -
108	0 0	0 -	2 0	0 -	0 0	2 -	1 -	1 -	1 -	0 -



338694

POOR  
QUALITY

338694

Tabla IV Continuación

Compues to Nº	Puccinia recondita (Tizón marrón)		Phytophthora infestans (añublo tardío)		Sphaerotheca fuliginea (Moho pulve rulento)		Erysiphe graminis (Moho pulve rulento)		Erysiphe graminis (Mohopulve- rulento)		Podosph leucotr (Moho p rulento)	
	Trigo 10 días		Tomate 4 días		Pepino 10 días		Trigo 10 días		Cebada 10 días		Manzan 7-14 días	
	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad
102	0	0	0	-	0	0	1	-	1	-	2	-
103	0	0	0	-	0	0	0	-	0	-	0	-
104	2	0	2	-	0	1	0	-	2	-	0	-
105	0	0	-	0	3	3	0	-	0	-	1	-
106	1	0	0	-	0	0	0	-	1	-	0	-
107	0	0	3	-	0	0	0	-	0	-	0	-
108	0	0	-	-	2	0	0	-	0	-	2	-

POOR  
QUALITY

31 MAR 1961  
 338694

ad	Podospaera leucotricha (Moho pulverulento)		Uncinula necator (Moho pulverulento)		Plasmopara viticola (Moho pulverulento)		Piricularia oryzae (blasto)		Venturia Inaequalis (Escara)	
	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad
	2	-	3	-	3	-	2	-	0	-
	0	-	3	-	3	-	1	-	0	-
	0	-	1	-	3	-	1	-	2	-
	1	-	1	-	0	-	0	-	0	-
	0	-	2	-	2	-	3	-	2	-
	0	-	1	-	3	-	1	-	2	-
	2	-	1	-	1	-	1	-	0	-

338694



31 MAR 1961

31 MAR 1961

-29-

T A B L A V

338694

Compues to Nº	Puccinia recondita (tizón marrón)		Phytophthora infestans (Ahúelo tardío)		Sphaerotheca fuliginea (Acho pulve- rulento)		Erysiphe graminis (Acho pulve- rulento)		Erysiphe graminis (Acho pulve- rulento)		Puccinia leucotricha (Acho pulve- rulento)		Uromyces necator (Acho pulve- rulento)		Plasmopara viticola (Acho pulve- rulento)		Fusicularia oryzae (blasto)		Venturia inaequalis (Escara)		
	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	
109	1	0	0	-	3	3	-	0	-	0	-	0	-	0	-	1	-	0	-	2	-
110	0	0	2	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
111	0	0	0	-	0	0	3	0	-	1	-	3	-	3	-	1	-	3	-	1	-
112	0	0	0	-	0	0	1	1	-	1	-	0	-	0	-	0	-	0	-	1	-
113	2	0	0	-	0	0	0	0	-	0	-	0	-	0	-	1	-	0	-	2	-

POOR  
QUALITY

338694

T A B L A V

Compu <u>e</u> to  Nº	Puccinia recondita (Tizón marrón)		Phytophthora infestans (Añublo tardío)		Sphaerotheca fuliginea (Moho pulve- rulento)		Erysiphe graminis (Moho pulve- rulento)		Erysiphe graminis (Moho pulve- rulento)		Podospa leucotri (Moho pu- rulento)	
	Trigo 10 días		Tomate 4 días		Pepino 10 días		Trigo 10 días		Cebada 10 días		Manzana 7-14 días	
	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Er
109	1	0	0	-	3	3	-	-	0	-	0	-
110	0	0	2	-	3	3	-	-	-	-	-	-
111	0	0	0	-	0	0	3	-	0	-	1	-
112	0	0	0	-	0	0	1	-	1	-	0	-
113	2	0	0	-	0	0	0	-	0	-	0	-

**POOR  
QUALITY**

338694

31 MAR. 1967

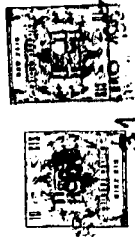


31 MAR. 1967

Podospaera leucotricha (Moho pulverulento)		Uncinula necator (Moho pulverulento)		Plasmopara viticola (Moho pulverulento)		Piricularia oryzae (blasto)		Venturia Inaequalis (Escara)	
Manzana 7-14 dias		Vid 14 dias		Vid 7 dias		Arroz 7 dias		Manzana 14 dias	
Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad
0	-	0	-	1	-	0	-	2	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	3	-	1	-	3	-	1	-
0	-	0	-	0	-	0	-	1	-
0	-	0	-	1	-	0	-	2	-

338694

338694



Compu- to Nº	Puccinia recondita (tizón marrón)		Phytophthora infestans (Añublo hardío)		Sphaerotheca fuliginea (Moho pulve- rulento)		Erysiphe graminis (Moho pulve- rulento)		Erysiphe graminis (Moho pulve- rulento)		Podospaera leucotricha (Moho pulve- rulento)		Uncinula necator (Moho pul- verulento)		Plasmopara viticola (Moho pulve- rulento)		Tiricularia oryzse (blasto)		Venturia Inaequalis (Escara)	
	Prot	Brad	Prot	Brad	Prot	Brad	Prot	Brad	Prot	Brad	Prot	Brad	Prot	Brad	Prot	Brad	Prot	Brad	Prot	Brad
114	0	0	-	-	3	3	-	-	1	-	-	-	0	-	0	-	0	-	0	-
115	1	0	-	-	3	3	-	0	1	-	-	-	0	-	0	-	0	-	0	-
116	1	0	-	-	3	3	-	0	0	-	-	-	1	-	2	-	2	-	2	-
117	2	0	-	-	3	0	-	3	-	-	-	-	0	-	0	-	3	-	2	-
118	1	1	-	-	0	1	-	3	-	-	-	-	0	-	0	-	3	-	1	-
119	1	0	-	-	3	2	-	3	-	-	-	-	0	-	1	-	2	-	1	-
120	1	0	-	-	2	1	-	0	-	-	-	-	2	-	0	-	1	-	0	-
121	0	0	-	-	0	0	-	3	-	-	-	-	0	-	2	-	1	-	1	-
122	0	0	-	-	1	1	-	0	-	-	-	-	0	-	0	-	0	-	1	-
123	0	0	-	-	0	1	-	0	-	-	-	-	2	-	2	-	3	-	1	-
124	0	0	-	-	0	0	-	0	-	-	-	-	0	-	2	-	1	-	2	-
125	0	0	-	-	1	0	-	0	-	-	-	-	0	-	1	-	0	-	0	-
126	1	0	-	-	2	2	-	3	-	-	-	-	0	-	0	-	0	-	3	-

338694

-30-

T A B L A VI

Compues to Nº	Puccinia recondita (Tizón marrón)		Phytophthora infestans (Añublo tardío)		Sphaerotheca fuliginea (Moho pulve- rulento)		Erysiphe graminis (Moho pulve- rulento)		Erysiphe graminis (Moho pulve- rulento)		Podosphe leucotri (Moho pu- rulento)	
	Trigo 10 días		Tomate 4 días		Pepino 10 días		Trigo 10 días		Cebada 10 días		Manzana 7-14 días	
	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad
114	0	0	0	-	3	3	0	-	1	-	1	-
115	1	0	0	-	3	3	0	-	0	-	1	-
116	1	0	0	-	3	3	2	-	0	-	3	-
117	2	0	0	-	3	0	3	-	3	-	3	-
118	1	1	0	-	0	1	3	-	3	-	3	-
119	1	0	0	-	3	2	3	-	3	-	3	-
120	1	0	0	-	2	1	0	-	0	-	1	-
121	0	0	0	-	0	0	0	-	3	-	2	-
122	0	0	0	-	1	1	0	-	3	-	2	-
123	0	0	0	-	0	1	0	-	0	-	3	-
124	0	0	0	-	0	0	1	-	0	-	3	-
125	0	0	1	-	1	0	0	-	1	-	0	-
126	1	0	-	-	2	2	3	-	3	-	3	-



338694

Podosphaera leucotricha (Moho pulverulento)		Uncinula necator (Moho pulverulento)		Plasmopara viticola (Moho pulverulento)		Piricularia oryzae (blasto)		Venturia Inaequalis (Escara)	
Manzana 7-14 dias		Vid 14 dias		Vid 7 dias		Arroz 7 dias		Manzana 14 dias	
Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad	Prot	Erad
1	-	0	-	0	-	0	-	0	-
1	-	0	-	0	-	0	-	0	-
3	-	1	-	2	-	2	-	2	-
3	-	0	-	0	-	3	-	2	-
3	-	0	-	0	-	3	-	1	-
3	-	0	-	1	-	1	-	1	-
1	-	2	-	0	-	2	-	0	-
2	-	0	-	2	-	1	-	1	-
2	-	0	-	0	-	0	-	1	-
3	-	2	-	2	-	3	-	3	-
3	-	0	-	2	-	1	-	2	-
0	-	0	-	1	-	0	-	0	-
3	-	0	-	0	-	0	-	3	-

338694



-31-

5. En otro ensayo se trataron tiestos con tierra natural con gránulos que contenían, basado en el peso, 5% de ingrediente activo en la forma del compuesto nº 4 de la tabla I de arriba y 95% de gránulos de tierra de Fuller. La preparación de estos gránulos se describe en el ejemplo 19 más abajo. La cantidad de gránulos agregados a cada tiesto fué de 0,16 gramos.

10. En cada tiesto se sembraron cinco semillas de trigo. Se preparó una serie similar sin los gránulos. Después de 10 días se inocularon los tiestos con moho (*Erysiphe graminis*) mediante espolvoreado con esporas de plantas infectadas. Después de otras 3 semanas se determinó en las plantas el ataque por el moho. Usando un diagrama standard se determinó el porcentaje del área de hoja infectada como una de las categorías siguientes: 0, 1%, 5%, 25%, 50% y 100%. En la tabla VII de abajo, en la que se señalan los resultados de los ensayos, cada cifra representa el promedio del área de hoja infectada para las cinco plantas en un tiesto.

15.

20.

T A B L A VII

	Repeticiones				Promedio
	% del área de hoja infectada				
Tiestos y gránulos	0	0	0	0	0
Tiestos sin tratar	50	50	50	35	46

338694



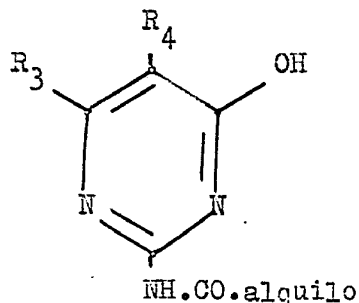
-32-

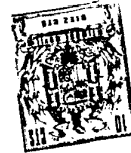
Según otra característica de la invención se proveen nuevas hidroxipirimidinas según se señalan e indican como nuevas en la tabla I de arriba.

5. Según otra característica de la invención se suministran nuevas hidroxipirimidinas eteradas como figuran en la tabla II de arriba. Con la invención se suministran asimismo nuevas pirimidinas que contienen azufre de las fórmulas generales I y II, en las cuales  $X = S$ ; especialmente se suministran los nuevos compuestos mencionados en la tabla III de arriba.

15. La invención suministra asimismo un método para preparar las hidroxipirimidinas que tienen la fórmula general I, según el cual la guanidina adecuada se condensa con un  $\beta$ -cetoéster adecuadamente sustituido, si es necesario en presencia de una base.

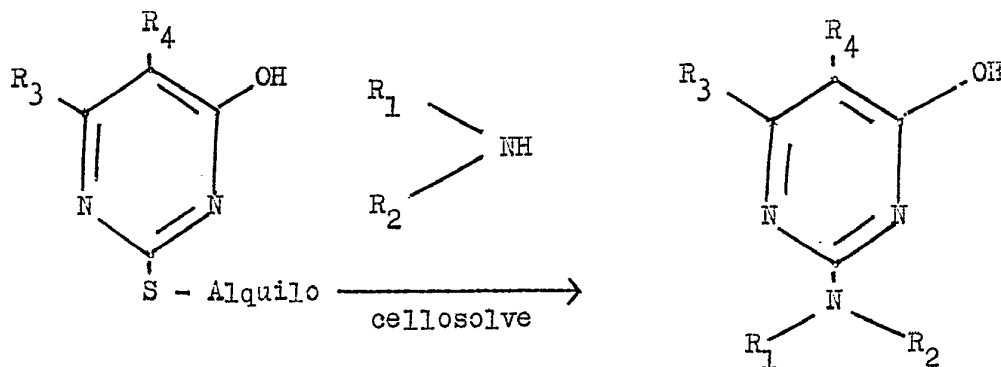
20. La invención provee asimismo un procedimiento para la preparación de hidroxipirimidinas de fórmula





en la que  $R_3$  y  $R_4$  tienen el significado definido anteriormente, mediante acilación de la correspondiente 2-aminopirimidina.

5. La invención suministra asimismo un método para preparar las amino-hidroxipirimidinas mediante reacción de la 2-alquiltiopirimidina correspondiente con la amina adecuada, por ejemplo tal y como se representa en la ecuación



10. La 2-alquiltiopirimidina es preferentemente una 2-metiltiopirimidina.

15. Para la preparación de los derivados de pirimidina de actividad fungicida se pueden emplear otros procedimientos bien conocidos para los entendidos en el arte y siempre que estos métodos sean pertinentes a la preparación de nuevos compuestos, formarán parte de la presente invención. Las técnicas para la obtención de los derivados de pirimidina comprenden las disposiciones fotoquímicas según Claisen, las condensaciones del tipo Mannich y las reacciones de Schotten-Baumann. Los derivados
- 20.

338694



31 MAR 1951

-34-

pirimidínicos, cuando sea adecuado, se pueden transformar fácilmente en las sales correspondientes mediante métodos usuales, por ejemplo la sal sódica correspondiente se puede obtener tratando el derivado de pirimidina con hidróxido sódico.

5.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos, los enumerados 1 - 16 ejemplifican métodos para la obtención de los compuestos de pirimidina mencionados en las tablas I, II y III, mientras que los

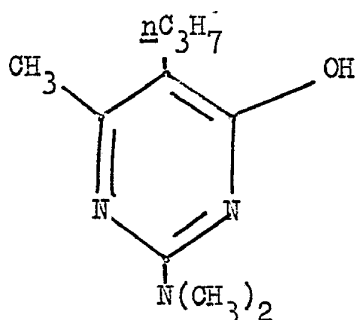
10.

numerados 17 - 23 ilustran compuestos fungicidas que contienen varios de los derivados de pirimidina como agente activo. En este último grupo todas las referencias a los porcentajes de los constituyentes son en peso y se basan en el peso de la composición en su totalidad.

15.

Ejemplo 1 -

La hidroxipirimidina de fórmula



se preparó como sigue:

20.

A una solución de sodio (0,2 moles, 4,6 g) en metanol seco (120 ml) se agregó sulfato de dimetilguanidina asimétrico (0,1 moles, 27,2 g) y la mezcla se calentó al reflujo durante 30 minutos. Se agregó acetoacetato de etil-n-propilo (0,2

338694



-35-

31

moles, 34,4 g) y la mezcla de reacción se trató al reflujo bajo agitación, durante 20 horas. A la mezcla enfriada se agregó agua (100 ml) que entonces se neutralizó con ácido acético y se extrajo exhaustivamente con cloruro metilénico. La solución cloruro metilénica se secó ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), se retiró el disolvente y el residuo cristalino se recristalizó en etanol (carbón vegetal) obteniéndose agujas cuyo p.f. era de  $120^\circ$  (21 g, 54%).

5. Los siguientes compuestos de la tabla I de arriba se prepararon según el método mencionado:

		<u>Número de los Compuestos</u>		
	2	18	47	63
	4	19	52	65
15.		28	55	67
	5	30	56	70
	6	31	57	75
	11	32	58	76
	12	33	60	77
20.	17	34	62	82
			83	
			85	
			90	
			94	
25			95	
			98	
			99	

Ejemplo 2 -

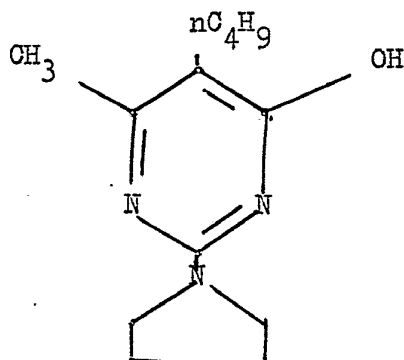
30. El compuesto 5-n-butil-4-hidroxi-6-metil-2-pirrolidin-pirimidina, de fórmula

338694

31



-36-



se preparó según el método siguiente:

Una mezcla de 5-n-butil-4-hidroxi-6-metil-2-metil-tiopirimidina (10,6 g, 0,05 moles), y pirrolidina (17,75 g, 0,025 moles) en celosolve

5. (30 ml) se trató al reflujo durante 16 horas. Al enfriar se separó el producto y se recristalizó en celosolve dando agujas incoloras cuyo p.f. era de 149°C., 9,8 g (83 %).

10. Los compuestos números 16, 20, 21, 25, 29, 44, 45, 46, 53, 54, 84, 96 y 97 en la Tabla I se prepararon asimismo según el método de arriba empleando los reactivos adecuados.

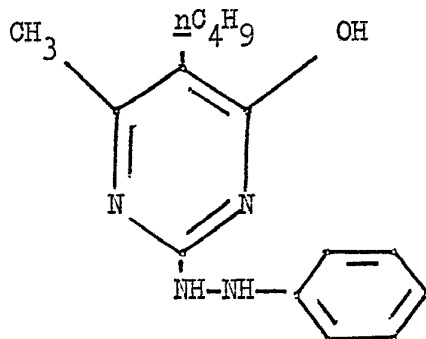
15. Los compuestos números 13, 14 y 15 se prepararon en forma similar, salvo que se necesitaron 48 horas para completar la reacción.

Ejemplo 3 -

El compuesto de fórmula

338694

-37-



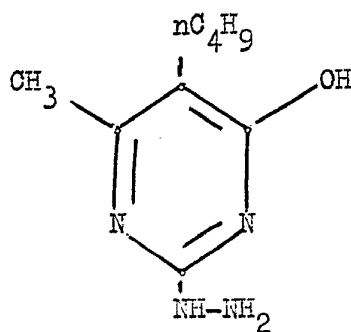
se preparó como sigue:

- Una mezcla de 5-n-butyl-4-hidroxi-6-metil-2-metil-tiopirimidina (5,3 g, 0,025 moles) y fenilhidrazina (20 ml, recién destilada) se calentó a 160° durante 2 horas. Al enfriar se separó el producto, se separó por filtración y se recristalizó en etanol dando placas incoloras, 1,5 g, p.f. 185° desc.

Ejemplo 4 -

10.

El compuesto de fórmula



se preparó como sigue:

- Una mezcla de 5-n-butyl-4-hidroxi-6-metil-2-metil-tiopirimidina (5,3 g, 0,025 moles),

338694



31 MAR. 1967

-38-

hidrato de hidazina (100%, 5 ml) en etanol absoluto (20 ml) se calentó a 100° durante 6 horas bajo exclusión de humedad. Al enfriar se separó un producto sólido, que se separó por filtración y se lavó con agua. El producto en bruto se purificó disolviéndole en ácido clorhídrico diluido, separación por filtración y neutralización del filtrado con solución de hidróxido sódico para obtenerse así un producto sólido cristalino blanco (3 g), p.f. 201°.

5.

10.

Los siguientes compuestos se prepararon asimismo según los métodos de los ejemplos 2, 3 y 4.

<u>Compuesto nº</u>	<u>p.f.</u>	<u>Disolvente de cristalización</u>
9	149°	celosolve
10	192-195°	celosolve
13	176°	precipitado por neutralización de solución 2N de NaOH
14	147-150°	celosolve
15	185-187°	celosolve
16	162-164°	celosolve
20	139-141°	agua
21	151°	celosolve
23	185°	etanol
25	145-148°	agua/etanol
26	201-202°	precipitado por neutralización de solución 2N de HCl
29	76°	celosolve

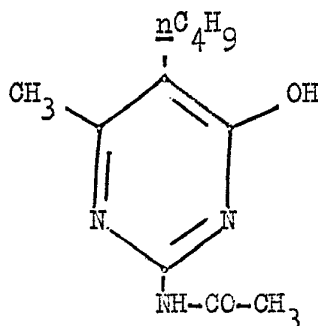
338694



-39-

Ejemplo 5 -

La 2-acetilamino-5-n-butil-4-hidroxi-6-metilpirimidina de fórmula

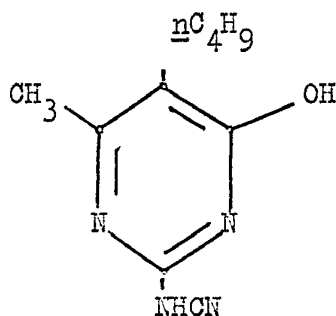


se preparó como sigue:

5. 2-amino-5-n-butil-4-hidroxi-6-metilpirimidina (10 g) en anhídrido acético (40 cc) se trató al reflujo durante 2 horas, se concentró hasta secar en vacío y el producto en bruto se recogió en solución acuosa al 5% de hidróxido sódico y se volvió a precipitar con ácido acético. El material que se separó se filtró, se lavó con agua y se recristalizó en etanol acuoso, p.f. 153° (8,6 g, 70%). Los siguientes compuestos se prepararon asimismo según el método del ejemplo 5: los compuestos números 66, 69 y 79.

15. Ejemplo 6 -

La 5-n-butil-2-cianamino-4-hidroxi-6-metilpirimidina de fórmula



338694

-40-

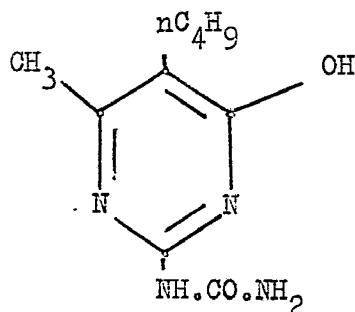


se preparó de la manera siguiente:

Acetoacetato de etil-n-butilo se condensó con dicianidamida. El producto se recristalizó en etanol, p.f. 295-298°.

5. Ejemplo 7 -

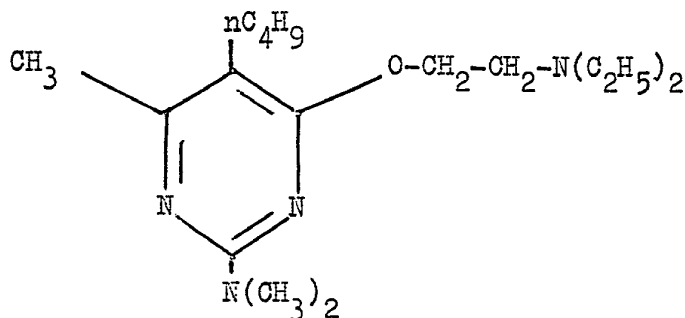
La 5-n-butil-4-hidroxi-6-metil-2-ureido-pirimidina de fórmula



10. se preparó mediante hidrólisis de 5-n-butil-2-cianamino-4-hidroxi-6-metilpirimidina con solución acuosa al 10% de ácido clorhídrico bajo reflujo durante una hora, obteniéndose el producto de arriba; p.f. 207 después de recristalizar en agua.

Ejemplo 8 -

15. 5-n-butil-4-(2-dietilaminoetoxi)-2-dimetilamino-4-metilpirimidina de fórmula



338694

-41-

31 MAR 1967



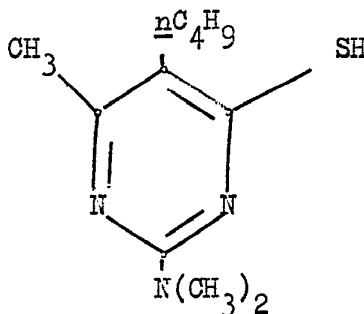
se preparó de la manera siguiente:

5. Se disolvió sodio (0,46 g, 0,02 moles) en 2-dietil-aminoetanol (30 g). A la solución se agregó 5-n-butyl-4-cloro-2-dimetilamino-6-metilpirimidina, (0,02 moles) y la mezcla de reacción se agitó durante 3 horas a 130-140°. El exceso en 2-dietilaminoetanol se retiró en vacío y el residuo se disolvió en una mezcla de cloruro metilénico y agua. La capa cloruro metilénica se secó ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y el disolvente se retiró.
10. Por destilación se obtuvo el producto, p.eb. 126°/0.23 mm;  $n_D^{23} = 1,5046$ .

Con un método similar se preparó también el compuesto número 109 de p.eb. 126°/0,4 mm;  $n_D^{20} = 1,5250$ .

15. Ejemplo 9 -

La 5-n-butyl-2-dimetilamino-4-mercapto-6-metilpirimidina de fórmula



se preparó como sigue:

20. Una mezcla de 5-n-butyl-2-dimetilamino-4-hidroxi-6-metilpirimidina (58 g) y pentasulfuro de fósforo (110 g) en xileno (550 ml) se trató al reflujo durante 6 horas. La mezcla se enfrió, el xileno se de-

338694

-42-

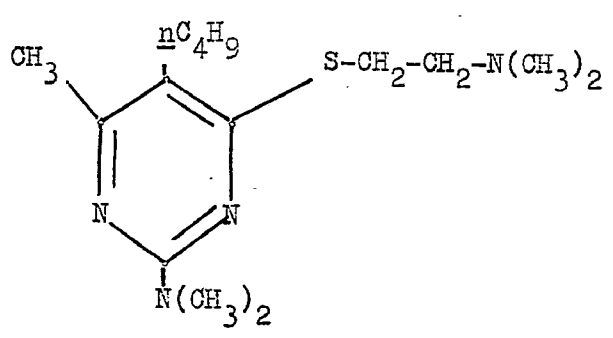


5. cantó y el residuo se extrajo con solución acuosa al 5% de hidróxido sódico. El extracto alcalino se filtró, el filtrado se enfrió y se acidificó a un pH de 6,0 con ácido acético glacial. El sólido obtenido se separó por filtración y se recristalizó en etanol-agua (carbón vegetal) obteniéndose así el producto, 50 g, p.f. 104-105°C.

En forma similar se obtiene el compuesto número 116 que tiene un punto de fusión de 140-141°.

10. Ejemplo 10 -

La 5-n-butil-2-dimetilamino-4-(2-dimetilaminoetil)-tio-6-metilpirimidina de fórmula



se preparó como sigue:

15. A una mezcla de hidrocloreuro de 2-dimetilaminoetilo (5,76 g, 0,04 moles) y 5-n-butil-2-dimetilamino-4-mercapto-6-metilpirimidina (4,5 g, 0,02 moles) en agua (50 ml) se agregó lentamente a temperatura ambiente una solución 10N acuosa de hidróxido sódico (8 ml). La mezcla de reacción se agitó durante la noche y la solución se extrajo con cloroformo. El extracto clorofórmico se lavó con agua, se secó (Mg SO<sub>4</sub>) y se retiró el disolvente. Por destilación se obtuvo el producto cuyo p.eb. era de 152-153°/0,25 mm. n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5452.

338694

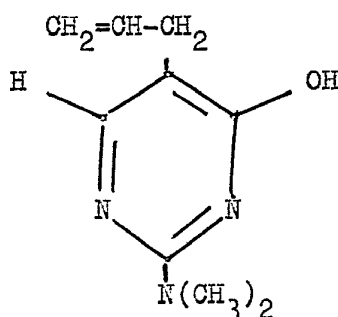


-43-

En forma similar se preparó el compuesto número 118 que tiene el punto de ebullición  $160^{\circ}/0,33$  mm;  $n_D^{25} = 1,5670$ .

Ejemplo 11 -

5. El compuesto 5-alil-2-dimetilamino-4-hidroxipirimidina de fórmula



se preparó como sigue:

10. Una solución de 4-aliloxi-2-dimetilaminopirimidina (1 g) en etanol seco (75 ml) se situó en un frasco de cuarzo y se irradió con una lámpara ultravioleta durante 16 horas. Después se retiró el disolvente en vacío y el residuo se recogió en éter de petróleo y se cromatografió empleando una columna
15. (1 cm x 20 cm) de gel de sílice. El producto (200 mg) se eluyó de la columna mediante cloroformo. La recristalización en una pequeña cantidad de etanol dió agujas de p.f.  $94^{\circ}\text{C}$ .

Ejemplo 12 -

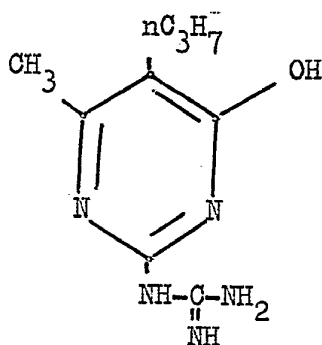
20. El compuesto 2-guanidino-4-hidroxi-6-metil-5-n-propil-pirimidina de fórmula

338694



-44-

31 MAR. 1967



se preparó de la manera siguiente:

- Una solución de hidróxido sódico (11N, 40 ml, 0,44 moles) se agregó en porciones a una suspensión agitada y enfriada de sulfato de biguanida (43,4 g) en etanol (50 ml) manteniéndose la temperatura por debajo de 10°C. La mezcla se agitó durante 5 minutos, se agregó  $\alpha$ -n-propilacetoacetato de etilo (37,8 g, 0,22 moles) en porciones por debajo de 10°C y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La suspensión resultante se filtró y el residuo se lavó con etanol. El residuo se agitó con 200 ml de agua, se filtró, se lavó con agua fría (4 ml x 50 ml) y se secó a 100°C. Rendimiento 45 g, p.f. 291-293°C.

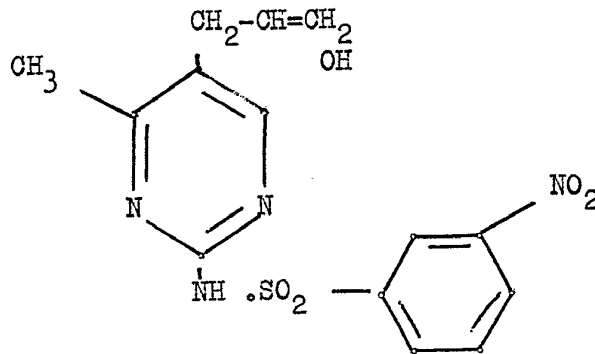
15. Ejemplo 13 -

El compuesto 5-allyl-4-hidroxil-6-metil-2-(nitrobenzenosulfonamido)pirimidina de fórmula

332604

-45-

31 MAR.

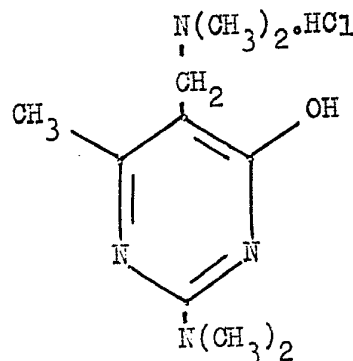


se preparó de la manera siguiente:

5. 5-allyl-2-amino-4-hidroxi-6-metil-pirimi-  
dina (4,96 g, 0,03 moles) se suspendió en dimetilsul-  
fonamida seca (40 ml). A la suspensión se le agregó  
cloruro de m-nitrobenceno-sulfonilo (6,66 g, 0,03  
moles) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente.  
Gota a gota se agregó una solución de trietilamina  
(3,09 g, 0,03 moles) en dimetilformamida (5 ml), la  
mezcla de reacción se agitó durante la noche a 0°C  
10. y el producto se filtró, se secó y se recristalizó  
en metanol. Rendimiento 4,2 g, p.f. 233-234°C.

Ejemplo 14 -

15. El compuesto hidrocioruro de 2-dimetil-  
amino-5-dimetilaminometil-4-hidroxi-6-metilpirimidina  
de fórmula



330604

-46-

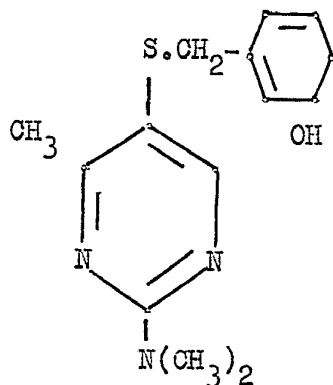


se preparó de la manera siguiente:

- Una mezcla de 2-dimetilamino-4-hidroxi-6-metilpirimidina (15,3 g, 0,1 moles) 37% de formalina (0,1 moles) e hidrocioruro de dimetilamina (7,8 g, 0,1 moles) en etanol (70 ml) se trató al reflujo durante 2 horas. La solución se filtró en caliente y se dejó enfriar. El producto (9,2 g) se separó por filtración, se aspiró en seco y se recristalizó en etanol, p.f. 280-290°C.

10. Ejemplo 15 -

La hidroxipirimidina de fórmula



se preparó como sigue:

- A una solución de sodio (0,04 moles, 0,92 g) en etanol (15 ml) en una atmósfera de nitrógeno se le agregó bencilmercaptano (0,04 moles, 5 g) y toda la mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Después se agregó etano-1,2-diol (90 ml) y 5-bromo-2-dimetilamino-4-hidroxi-6-metilpirimidina (0,044 moles, 10,1 g) y todo ello se agitó durante 5 horas a 140°C. A continuación se enfrió la mezcla de reacción y se vertió en agua (500 ml), se ajustó a un pH de 6,0 - 7,0 con ácido acético pa-

332604



-47-

ra obtenerse el producto de p.f. 175-176<sup>o</sup> después de recristalizar en etanol.

En los ejemplos siguientes las palabras LUBROL, AROMASOL, DISPERSOL, LISSAPOL, CELLOFAS son marcas registradas.

5.

Ejemplo 16 -

Se preparó una emulsión concentrada mezclando juntos los ingredientes indicados más abajo en las proporciones señaladas y agitando la mezcla hasta que todos los constituyentes estaban disueltos.

10.

Compuesto nº 4 10%

Dicloruro de etileno 40%

Sulfonato de calcio  
dodecibenceno 5%

15.

"Lubrol" L 10%

"Aromasol" H 35%

Ejemplo 17 -

Una composición en forma de gránulos fácilmente dispersable en un líquido, por ejemplo agua, se prepara mezclando conjuntamente los tres primeros ingredientes indicados más abajo en presencia de adición de agua y después mezclando con acetato de sodio. La mezcla resultante se secó y se pasó a través de un tamiz de mallas British Standard tamaño 44-110, para obtener el tamaño de granos deseado.

25.

Compuesto nº 4 50%

"Dispersol" T 25%

"Lubrol" APN5 1,5%

Acetato de sodio 23,5%

Ejemplo 18 -

Los ingredientes mencionados más abajo se molturaron conjuntamente en la proporción indicada para obtenerse una formulación en polvo fácilmente dispersable en líquidos.

5.	Compuesto nº 4	45%
	"Dispersol" T	5%
	"Lissapol" NX	0,5%
	"Cellofas" B600	2%
10.	Acetato de sodio	47,5%

Ejemplo 19 -

El ingrediente activo (compuesto nº 4) de la tabla I) se disolvió en un disolvente y el líquido resultante se pulverizó sobre gránulos de tierra de Fuller. Se dejó entonces evaporar el disolvente para producir una composición granular.

15.	Compuesto nº 4	5%
	Tierra de Fuller o gránulos de caolin	95%

20. Ejemplo 20

Una composición adecuada para su empleo como agente para el tratamiento de semillas se preparó mezclando los tres compuestos indicados más abajo en las proporciones indicadas.

25.	Compuesto nº 4	50%
	Aceite mineral	2%
	Caolin	48%

Ejemplo 21 -

Un polvo espolvoreador se preparó mezclando en las proporciones indicadas el ingrediente

30.

338694



1967

activo con talco.

Compuesto nº 4	5%
Talco	95%

Ejemplo 22 -

5. Una formulación de Col se preparó molidurando en un molino de bolas los constituyentes mencionados más abajo y después formando una suspensión acuosa de la mezcla básica con agua.

Compuesto nº 4	40%
"Dispersol"	10%
"Lubrol"	1%
Agua	49%

Ejemplo 23

15. Una formulación similar a la explicada en los ejemplos 16 - 22 de arriba pero conteniendo como ingrediente activo un compuesto nº 2, 3, 9, 12, 28, 30, 37, 62, 70, 75, 91, 116, 117 ó 126 respectivamente, según las tablas I, II y III de arriba, se prepararon mediante métodos similares descritos en cada ejemplo en particular.

20. Según se indica en las páginas 5 y 6 de esta especificación, la presente invención comprende los compuestos fungicidas en los cuales el ingrediente activo se presenta en forma de una sal o cualquiera de los derivados de pirimidina especificados, preferentemente de aquellas sales que son sales de metal alcalino o hidroháluros. Si es necesario se pueden incorporar inhibidores de la corrosión a estos compuestos o a cualquier otro compuesto fungicida de acuerdo con la presente invención.
- 25.
- 30.

338694

Otro aspecto de la presente invención comprende, como compuestos nuevos, las sales de los derivados de pirimidina especificados, y más particularmente las sales de los derivados de pirimidina señalados en las tablas I, II y III. Queda naturalmente entendido que sólo las 6-hidroxi- y 6-mercapto-pirimidinas formarán sales de metal alcalino.

Sales especialmente útiles son aquellas de los compuestos nº 4 y 30 de la tabla I de arriba, es decir, las sales de los compuestos 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina y 2-etilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina. Como ejemplos de tales sales se pueden mencionar las sales de cualquiera de estos compuestos con ácidos inorgánicos, tales como por ejemplo el ácido clorhídrico, nítrico, sulfúrico y fosfórico, y también las sales de metal alcalino, más particularmente las sales sódicas y potásicas.

En los ejemplos que figuran a continuación ilustrando la invención, se refieren aquellos con los números 24 - 27 a la preparación de sales de los ingredientes activos comprendidos por los compuestos de la invención, mientras que aquellos numerados 30 - 32 se refieren a la preparación de formulaciones que contienen las sales.

Ejemplo 24

Este ejemplo ilustra la preparación de los hidroclozuros de 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina (Compuesto 4 de la tabla I).

2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina



332604

5. na (10g) se mezclaron intensamente con ácido clorhídrico concentrado con una gravedad específica 1,18. De esta manera se obtuvo un polvo comprendiendo el hidrocloreuro de 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina (11,7 g). Este se recristalizó empleando isopropil/benceno y tenía el punto de fusión de 167°C.

10. En forma idéntica se preparó el hidrocloreuro de 2-etilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina, (compuesto nº 30 de la tabla I).

Ejemplo 25

15. Este ejemplo ilustra la preparación de una solución acuosa del hidrocloreuro de 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina (compuesto nº 4 de la tabla I).

20. 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina (10 g) se adicionaron a agua (10 cc) y se agregó ácido clorhídrico concentrado (3,8 g). La mezcla resultante se calentó entonces a 50°C y se mantuvo a esta temperatura hasta obtener una solución clara. Después de enfriar se agregó agua (40 cc) y la solución contenía entonces 29,3 % en peso de 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina en forma de hidrocloreuro de la misma.

25. En forma exactamente igual se preparó una solución acuosa del hidrocloreuro de 2-etilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina (compuesto nº 30 de la tabla I).

Ejemplo 26

30. Este ejemplo ilustra la preparación de una



338694

34

solución acuosa de la sal nítrica de 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina (compuesto nº 4 de la tabla I).

5. 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina (10 g) se disolvió en agua (30 cc) y se agregó ácido nítrico (4,3 g. de una solución al 70 % en peso). La mezcla se calentó hasta que todo lo sólido se disolvió y después se agregó agua (100 cc) para obtenerse una solución conteniendo
10. 13,1 % en volumen de 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina en forma de sal nítrica.

Ejemplo 27

15. En forma similar a como se ha descrito en el ejemplo 26 se obtienen las sales del ácido sulfúrico y del ácido fosfórico, respectivamente, de 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina, empleando cantidades correspondientes, respectivamente, de ácido sulfúrico y de ácido fosfórico en lugar de ácido nítrico. Las soluciones resultantes contenan
20. 12,3 % en volumen y 14,7 % en volumen, respectivamente, de sales sulfúricas y fosfóricas de 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina.

Ejemplo 28

25. Este ejemplo ilustra la preparación de la sal potásica de la 2-dimetilamina-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina (compuesto nº 4 de la tabla I).

30. 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butyl-6-hidroxipirimidina (4 g) se disolvieron en etanol absoluto (30 cc) bajo calentamiento y la solución re-

332604

31



5. sultante se agregó a una solución de hidróxido de potasio (1,16 g) en etanol absoluto (25 cc). La mezcla se agitó durante una hora a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó dejando un producto sólido blanco que se secó a 100°C sobre pentóxido de fósforo. El producto sólido era la sal potásica de la 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butil-6-hidroxipirimidina; p.f. 310-316°C (bajo descomposición).

10. Ejemplo 29

Este ejemplo ilustra la preparación de la sal sódica de la 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butil-6-hidroxipirimidina (compuesto nº 4 de la tabla I).

15. 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butil-6-hidroxipirimidina (4 g) se disolvieron en etanol absoluto (30 cc) bajo calentamiento y la solución resultante se agregó a una solución de sodio metálico (0,44 g) en etanol absoluto. La mezcla agitada se calentó a 50°C durante una hora, después se retiró el disolvente por evaporación, dejando un producto sólido blanco que se componía de la sal sódica de la 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butil-6-hidroxipirimidina, que se secó a 100°C sobre pentóxido de fósforo; p.f. 285°C (bajo descomposición)

25. Ejemplo 30

Este ejemplo ilustra la preparación de un polvo soluble en agua que contiene un 50% en peso del compuesto nº 4 de la tabla I como ingrediente activo.

30. La cantidad total del producto obtenido

338694

31 MAR.



según el método del ejemplo 24 se moltura junto con cloruro de potasio (6,2 g) suministrando un polvo que se disuelve rápidamente en agua.

Ejemplo 31

5. Este ejemplo ilustra la preparación de un polvo soluble comprendiendo el compuesto nº 4 de la tabla I como ingrediente activo.

10. La sal potásica de 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butil-6-hidroxipirimidina (2,47 g), obtenida según el ejemplo 28, se mezcló y molturó con sulfato de potasio (1,53 g) obteniéndose así un polvo que se disuelve rápidamente en agua.

Ejemplo 32

15. Este ejemplo ilustra la preparación de una solución acuosa que contiene 1% en peso del compuesto nº 4 de la tabla I.

20. La sal potásica de 2-dimetilamino-4-metil-5-n-butil-6-hidroxipirimidina (2,47 g), preparada de acuerdo con el ejemplo 28, se disuelve en agua (200 cc).

Ejemplo 33

25. Este ejemplo ilustra la preparación de un compuesto fertilizante conteniendo como ingrediente activo 2-etilamino-4-metil-5-n-butil-6-hidroxipirimidina.

30. El ingrediente activo se disolvió en tricloroetileno y el "TRILAC" se agregó a esta solución. La solución preparada se pulverizó sobre el fertilizante y se evaporó el tricloroetileno. Las proporciones de los constituyentes en el

338694 31



producto eran como sigue:

	Fertilizante nº 2 de ICI	97,9%
	Compuesto nº 30 (Tabla I)	0,3%
	"FRILAC" (marca registrada)	
5.	(una solución de una resina alquídica)	1,8%

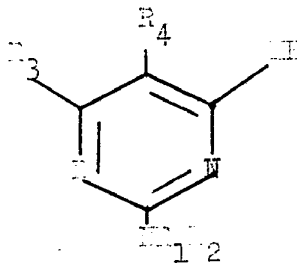
F O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada

15. en Inglaterra nº 14271/66 de 31 de marzo de 1966, que fué completada el 24 de febrero de 1967 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que

20. se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION FUNGICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1º.- Procedimiento para la preparación de una composición fungicida, caracterizado porque un derivado de pirimidina de fórmula:



30.

338694



31 MAR 1967

- 5. o una sal o éter del mismo, en la que  $R_1$  y  $R_2$  son: hidrógeno, un hidrocarburo sustituido o insustituido, un anillo heterocíclico, un grupo bencilidina-amino, un grupo amino o amino sustituido libre de azufre, un grupo ciano, un grupo carbamilo sustituido o insustituido, un grupo  $R.CO-$  o  $R.CO_2-$  en el que R es un grupo hidrocarburo sustituido o insustituido, o  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo N adyacente, forman un anillo heterocíclico sustituido o insustituido que
- 10. puede contener uno o más átomos heterocíclicos adicionales y en la que  $R_3$  y  $R_4$  son: hidrógeno, halógeno, un grupo hidrocarburo sustituido o insustituido enlazado directamente a un átomo de carbono del anillo de pirimidina o a través de un átomo O- o S- al
- 15. mismo, un radical alquilo heterocíclico-sustituido, un grupo nitro, un grupo amino sustituido o insustituido, en el supuesto que  $R_3$  no sea un grupo amino, un grupo alquilsulfonilo, o  $R_3$  y  $R_4$  forman juntos un grupo de enlace alquilenos sustituido o insustituido;
- 20. y en la que X es un átomo de oxígeno o azufre; se mezcla con un vehículo para el ingrediente activo.

2a.- Procedimiento para la preparación de una composición fungicida, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

- 25. Esta Memoria consta de cincuenta y seis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Mérid.

31 MAR 1967

INDUSTRIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
D. p. Firmador: F. Hernández Ruiz