

Int. Cl.²: C07D, A01N



Case 5-7512/+

402755

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 5-NITRO-PIRIMIDINAS" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a derivados de pirimidina y a procedimientos para su preparaci3n, lo mismo que a agentes fitol3gicos que contienen como materias activas estos derivados de pirimidina.

5. En la patente francesa n3 1.572.620 se han descrito como fungicidas e insecticidas determinadas 2,4-bis(amino sustituido)-pirimidinas. En la solicitud holandesa n3 68.14057 se indican pirimidinas sustituidas que presentan acci3n fungicida, sobre todo contra los hongos fitopat3genos de los frutales y las hortalizas.

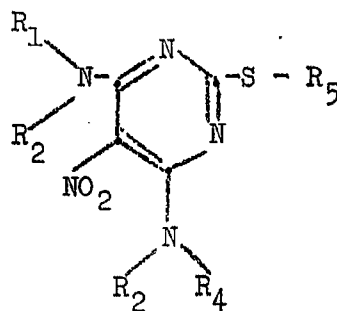
Ahora se ha descubierto sorprendentemente que

**POOR
QUALITY**



las nuevas 5-nitropirimidinas de la fórmula I, lo mismo que sus sales de adición de ácido o sus sales obtenidas por cuaternización, pueden influir en el metabolismo vegetal, sin perjudicar apreciablemente, en el sentido de un herbicida de postemergencia, las plantas brotadas.

5.



(I)

10.

En esta fórmula:

15. R_1 significa un radical alquílico con 2 a 6 átomos de carbono, un radical alquénílico o alquínílico con 3 a 5 átomos de carbono, un radical alcoxialquílico, alquilaminoalquílico o trialquilamonio-alquílico, un radical hidroxialquílico o cianoalquílico con 1 a 4 átomos de carbono o un radical cicloalquílico con 3 a 6 átomos de carbono;

20.

R_2 y R_3 independientemente uno de otro, significan cada uno hidrógeno o un radical alquílico inferior;

25.

R_4 significa hidrógeno, un radical alquílico inferior o un radical cicloalquílico con 3 a 6 átomos de carbono; y los pares de símbolos

R_1 y R_2 y/o

R_3 y R_4 significan además, juntos, un miembro puen-



402755

te polimetilénico en el que un grupo metilénico puede estar reemplazado por oxígeno, por nitrógeno o por el grupo $>N - R'$ (donde R' representa un radical alquílico inferior);

5.

mientras que

R_5 significa un radical alquílico inferior.

Por radicales alquílicos o respectivamente radicales alquílicos inferiores deben entenderse en la fórmula

10.

I los radicales, lineales o ramificados, con 1 a 6 átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, n-pentilo y n-hexilo, y los isómeros de los radicales alquílicos de C_5 y C_6 . Los radicales alquílicos inferiores, lineales o ramificados, con 1 o respectivamente

15.

2 a 6 átomos de carbono forman también la porción alquílica de sustituyentes de alcoxilo, alquiltio, dialquilamino, alquilamino o trialquilamonió. Por radicales alquénílicos se entienden en la fórmula I radicales lineales o ramificados

20.

con 3 a 5 átomos de carbono; por ejemplo, los radicales de propenilo, butenilo y pentenilo, y se prefieren los radicales de alilo, metalilo, 3-metil-butenilo o n-butenilo. Los radicales alquinílicos presentan preferentemente de 3 a 5

25.

átomos de carbono en cadena lineal y se prefieren los radicales de propinilo y butinilo, como el radical de 2-propinilo o un radical de propinilo substituído por alquilo inferior. En calidad de radicales cicloalquílicos con 3 a 5 átomos de carbono cíclico cabe señalar, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Estos ani-



llos pueden estar substituido por metilo o etilo.

Un heterociclo formado por los pares de símbolos R_1/R_2 y R_3/R_4 con el átomo de nitrógeno vecino presenta 3 ó respectivamente 5 a 7 miembros cíclicos. Heterociclos de esta índole son, por ejemplo, aciridina, pirrolidina, piperidina, hexahidroacepina, piperacina, N-metilpiperacina y N-fenil-piperacina o morfolina.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- Por sales de adición deben entenderse las sales con ácidos fuertes inorgánicos u orgánicos, de preferencia ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido borofluorhídrico (HBF_4), ácido perclórico, ácido metil- o etil-sulfúrico, los ácidos halobenzoicos, el ácido tricloroacético y los ácidos sulfónicos aromáticos, como el ácido metansulfónico o el ácido p-toluensulfónico. Para la formación de sales cuaternarios de los derivados de pirimidina de la fórmula I en los que R_1 representa un radical de trialquilamonio-alquilo entran en cuenta los aniones respectivos de ácidos inorgánicos u orgánicos del tipo que se ha indicado, lo mismo que de ácidos débiles, como el ácido naftoico, el ácido benzoico, el ácido acético, el ácido aminoacético, el ácido propiónico, el ácido halopropiónico y los ácidos dicarboxílicos alifáticos, por ejemplo ácido oxálico, ácido tartárico o ácido maleico.

25. Se prefieren los compuestos de la fórmula I y sus sales en que

R_1 representa un radical alquílico con 2 a 6 átomos de carbono, un radical cicloalquílico con 3 a 5 átomos de carbono o un radical al-

402755



quenílico o alquínílico con 3 o 4 átomos de carbono;

R₂ significa hidrógeno;

R₃ representa hidrógeno o un grupo de metilo;

5. R₄ representa hidrógeno o el grupo de metilo, etilo o isopropilo; y

R₅ significa un grupo de metilo o de etilo.

Sumamente importantes como herbicidas de preemergencia son los representantes de la fórmula I, y sus sales, en los que

10.

R₁ representa grupos alquílicos ramificados, con 3 a 5 átomos de carbono;

R₂ y R₃ significan hidrógeno;

R₄ representa el grupo metílico o isopropílico;

15.

y

R₅ significa un grupo metílico.

Las materias activas contenidas en los agentes conformes a este invento influyen de diversa manera en el crecimiento vegetal. Así, inhiben, retardan o reprimen en primer término la germinación. Los derivados de pirimidina de la fórmula I, en las cantidades de aplicación habituales, no son, como ya se ha dicho, prácticamente fitotóxicos para las plantas brotadas, pero inhiben el crecimiento longitudinal en diversas especies vegetales. Con dosificaciones muy altas, superiores a 10 kg de substancia activa por hectárea, las plantas pueden resultar dañadas en diversos aspectos aún después de la brotación, e incluso perecer. Las materias activas de la fórmula I tienen asimismo acción fungicida, en particular fitofungicida.

20.

25.



Los nuevos agentes son particularmente aptos para el tratamiento de los cereales y los céspedes. En los cereales se disminuye el crecimiento longitudinal, sin que se observe reducción del rendimiento de la cosecha. Si se

5. tratan, por ejemplo, plantas crecidas de trigo de verano, centeno, avena y arroz (plantas en el estadio bifoliar) con dispersiones al 0,05% de las materias activas siguientes:

2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-metilamino-pirimidina,

10. 2-metiltio-4-isopentilamino-5-nitro-6-metilamino-pirimidina,

2-metiltio-4,6-bis-etilamino-5-nitro-pirimidina,

2-metiltio-4-cianometilamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina,

15. 2-metiltio-4-tercibutilamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina,

2-metiltio-4-(2'-pentilamino)-5-nitro-6-etilamino-pirimidina,

2-metiltio-4-(3'-pentilamino)-5-nitro-6-etilamino-pirimidina,

20. 2-metiltio-4-(secubutilamino)-5-nitro-6-isopropilamino-pirimidina,

2-metiltio-4-propilamino-5-nitro-6-isopropilamino-pirimidina,

25. 2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-[3'-(2',4'-dimetil)-pentilamino]-pirimidina,

2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-[2'-(3'-metil)-pentilamino]-pirimidina,

2-metiltio-4,6-bis-(isopropilamino)-5-nitro-pirimidina,

402755



2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-n-propilamino-pirimidina,

2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-secubutilamino-pirimidina,

5. 2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-ciclopropilamino-pirimidina,

2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-isoamilamino-pirimidina,

2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-alilamino-pirimidina,

2-metiltio-4-dimetilamino-5-nitro-6-ciclopropilamino-

10. pirimidina y

2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-(3'-pentilamino)-pirimidina,

se obtiene al cabo de 21 días una inhibición del 50 al 60% en el crecimiento longitudinal. Las plantas son vigorosas y de color verde oscuro. Resultados semejantes se

15. obtienen en las plantas ornamentales (por ejemplo, Impatiens spp. y soja) con dispersiones de 0,1% de materia activa. El estado de las plantas de ensayo es asimismo muy bueno. Con el tratamiento de praderas existentes de césped se retarda el crecimiento longitudinal de las hierbas del césped y se aumenta la macolladura o ahijamiento. Las malas hierbas de las praderas, como por ejemplo Poa annua, diente de león, especies de llantén, cardos, etcétera, de granación intensa y rápida, resultan fuertemente inhibidas

20. en la germinación y la brotadura y por lo tanto prácticamente eliminadas de los cultivos de céspedes existentes. La inhibición del crecimiento longitudinal, en una mezcla de céspedes constituida por Poa pratensis, Festuca ovina, Festuca rubra y Lolium, se halla entre el 30 y el 70% (can-

25. ...)

402755



tividad de aplicación: 5 kg/ha).

- Por otra parte, las nuevas materias activas o los respectivos agentes pueden utilizarse también como reguladores del crecimiento para disminuir la fructificación o para esclarecer los frutos colgantes, para el desprendimiento de los frutos o para retardar la floración, lo mismo que como defoliantes y para impedir la formación indeseada de pimpollos (tabaco, tomates, plantas de adorno, vi-
5. des, etcétera). Cabe destacar especialmente el empleo para inhibir el agrillamiento de los tubérculos almacenados, por
10. ejemplo los bulbos de plantas ornamentales, las patatas o las cebollas. Las nitropirimidinas de la fórmula I, en pequeñas dosis, imparten a una planta tratada gran insensibilidad a la sequía, a las heladas y a los grandes contenidos de sal en el suelo.
15.

- Sin embargo, los nuevos agentes pueden utilizarse sobre todo como herbicidas de preemergencia en las más diversas plantaciones de cultivo, como cereales, maíz, arroz, algodón, soja, sorgo, remolacha azucarera, patatas,
20. habichuelas, cacahuetes, etcétera. Las cantidades de aplicación son diversas y dependen del momento en que se apliquen. Se hallan entre 0,1 y 5 kg de materia activa por hectárea para la aplicación antes de la emergencia de las plantas, y para el tratamiento de cultivos existentes de céspedes se utilizan preferentemente hasta 4 kg por hectárea.
25. Para evitar la pululación de malas hierbas, por ejemplo en los terraplenes de ferrocarril, instalaciones fabriles, carreteras, etcétera, se aplican ordinariamente hasta 5 kg de materia activa por hectárea.



Acción herbicida en la aplicación de las materias activas antes de la brotación de las plantas (aplicación de preemergencia)

a) Se mezclan las materias activas con tierra de estiércol, en concentración de 60 mg de materia activa por litro de tierra. En este terreno se siembran las plantas de ensayo siguientes (macetas de siembra):

- Solanum Lycopersium
- Setaria italica
- 10. Avena sativa
- Lolium perenne
- Sinapis alba

A continuación se mantienen las macetas en el invernadero a 22°-25°C y con 50 a 70% de humedad relativa del aire. Al cabo de 20 días se evalúa el ensayo. La clasificación se efectúa según el índice siguiente:

- 1 = Plantas extintas
- 2-4 = Grados intermedios de afectación
- 9 = Plantas indemnes (controles)
- 20. - = no ensayado

<u>Materia activa:</u>	<u>Solanum Lycopers.</u>	<u>Setaria italica</u>	<u>Avena sativa</u>	<u>Lolium perenne</u>	<u>Sinapis alba</u>	<u>Vicia sativa</u>	<u>Stellaria media</u>
25. 2-metiltio-4,6-bis-propilamino-5-nitropirimidina	5	2	5	2	3	-	-
2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-aminopirimidina	2	1	3	1	2	-	-

402755



<u>Materia activa:</u>	Solanum Lycopers.	Setaria italica	Avena sativa	Lolium perenne	Sinapis alba	Vicia sativa	Stellaria media
2-metiltio-4-iso- propilamino-5- -nitro-6-metila- mino-pirimidina	3	2	4	3	3	-	-
2-metiltio-4-se- cubutilamino-5- nitro-6-metilami- no-pirimidina	3	2	4	4	4	-	-
2-metiltio-4,6- bis-ciclopropila- mino-5-nitro-pi- rimidina	2	2	2	2	2	-	-
2-metiltio-4-eti- lamino-5-nitro- -6-dimetilamino- -pirimidina	2	2	2	2	2	-	-
2-metiltio-4- isopropilamino- 5-nitro-6-dime- tilamino-piri- midina	2	1	2	1	3	-	-
2-metiltio-4- isobutilamino- -5-nitro-6-di- metilamino-pi- rimidina	2	2	3	5	4	-	-
2-metiltio-4,6- bis-secubutila- mino-5-nitro-pi- rimidina	4	2	5	2	-	-	-
2-metiltio-4- etilamino-5-ni- tro-6-secubu- tilamino-piri- midina	2	1	2	1	2	2	-
2-metiltio-4- etilamino-5-ni- tro-6-(pentil- 3'-amino)-piri- midina	2	1	2	2	2	-	1



<u>Materia activa:</u>	Sola- mim Lycó- pers.	Seta- ria itali- ca	Ave- na sati- va	Lolium peren- ne	Sina- pis alba	Vicia sati- va	Stella- ria media
2-metiltio-4- isopropilami- no-5-nitro-6- (pentil-3'-ami- no)-pirimidina	3	1	2	1	4	-	1

b) Inmediatamente después de la siembra de las plan-
 5. tas de ensayo, se aplican a la superficie del terreno las
 materias activas en forma de suspensión acuosa, obtenida
 a partir de unos polvos para aspersiones al 25%. Luego
 se mantienen las macetas a 22-23° y 50-70% de humedad re-
 lativa del aire. Al cabo de 28 días se evalúa el ensayo.

10. En calidad de plantas de ensayo se emplearon:

Malas hierbas: Poa trivialis

Lolium multiflorum

Alopecurus myosuroides

Digitaria sanguinalis

15. Amaranthus docendens

Setaria italica

Echinochloa crus galli

Rottboellia exelt.

Plantas de cultivo: soja (Glycine hyspida)

20. algodón (Gossypium herbaccara)

maíz (Zea mais)

trigo (Triticum vulgare)

avena (Avena sativa)

arroz (Oryza)



remolacha azucarera (Beta)

Sorghum hybridum.

Las cantidades de aplicación para cada caso, en esta prueba, están expuestas en las tablas que siguen.

5. La clasificación se efectuó según el índice expuesto en el ensayo a).

Materia activa:	Canti- dad de áplica- ción, en kg/ha	Poa- tri- via- lis	Lo- lium mul- tiflo- rum	Alo- pe- curus myo- suori- des	Digi- ta- ria san- gui- nalis	Ama- ran- thus do- cen- dens	Seta- ria ita- lica	Echino- chloa crus galli	Rottbo- llia exelt.
2-metiltio-4,6- bis-isopropila- mino-5-nitro-pi- rimidina	4	1	2	2	1	2	2	2	-
	2	1	2	2	2	2	3	2	-
	1	1	5	-	2	5	4	3	-
2-metiltio-4- secubutilami- no-5-nitro-6- etilamino-piri- midina	4	1	2	2	1	2	2	2	-
	2	1	3	3	2	2	2	2	-
	1	1	3	5	2	2	2	2	-
2-metiltio-4- etilamino-5- nitro-6-ciclo- propilamino- pirimidina	4	1	1	2	2	2	2	2	-
	2	1	2	3	2	2	2	2	-
	1	2	4	5	3	2	3	5	-
2-metiltio-4- etilamino-5- nitro-6-ciclo- propilamino-pi- rimidina	4	1	1	2	3	2	-	-	-
	2	1	2	4	4	3	-	-	-
	1	-	5	-	5	4	-	-	-
2-metiltio-4,6- bis-etilamino- 5-nitro-pirimi- dina	4	1	2	2	2	2	-	-	-
	2	1	3	3	2	3	-	-	-
	1	1	5	3	3	4	-	-	-
2-metiltio-4- propilamino-5- nitro-6-etila- mino-pirimidi- na	4	1	2	2	-	2	-	-	-
	2	1	2	3	-	2	-	-	-
	1	5	5	4	-	3	-	-	-

- 13 -
402755



Materia activa:	Canti- dad de aplica- ción, en kg/ha	Poa- tri- via- lis	Lo- lium mul- tiflo- rum	Alo- pe- curus myo- suori- des	Digi- ta- ria san- gui- nalis	Ama- ran- thus do- cens	Seta- ria ita- lica	Echino- chloa crus galli	Rott- boe- llia exelt.
2-metiltio-4- etilamino-5- nitro-6-metila- mino-pirimi- dina	4 2 1	1 1 3	- - -	- - -	2 2 5	2 2 5	2 2 3	- - -	- - -
2-metiltio-4- etilamino-5- nitro-6-(pen- til-3'-amino)- pirimidina	4 2 1	- - -	2 5 8	1 1 2	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	2 8 8
2-metiltio-4- isopropilami- no-5-nitro-6- (pentil-3'-ami- no)-pirimidina	4 2 1	- - -	2 2 4	2 2 2	1 2 2	1 2 2	1 1 2	1 1 1	1 2 2

Materia activa:	Canti- dad de aplica- ción, en kg/ha	Soja	Algo- dón	Maíz	Tri- go	Avena	Arroz de se- cano	Remola- cha azu- carera
2-metiltio-4,6- bis-isopropila- mino-5-nitro- pirimidina	4 2 1	9 9 9	9 9 9	- - -	8 8 9	- - -	- - -	- - -
2-metiltio-4- secubutilamino- 5-nitro-6-eti- lamino-pirimi- dina	4 2 1	9 9 9	9 9 9	1 8 8	1 8 8	8 9 9	7 7 8	1 1 6
2-metiltio-4- etilamino-5- nitro-6-ciclo- propilamino- pirimidina	4 2 1	8 9 9	9 9 9	8 8 9	8 9 9	8 9 9	- - -	- - -

402755



Materia activa:	Canti- dad de aplica- ción, en kg/ha	Soja	Algodón	Maíz	Trigo	Avena	Arroz de se- cano	Remola- cha azu- carera
2-metiltio-4- isópropilami- no-5-nitro-6- etilamino-pi- rimidina	4 2 1	8 9 9	8 9 9	7 8 8	8 9 9	7 8 9	- - -	- - -
2-metiltio-4,6- bis-etilamino- 5-nitro-pirimi- dina	4 2 1	9 9 9	8 9 9	8 8 9	7 8 8	8 8 8	- - -	- - -
2-metiltio-4- propilamino-5- nitro-etilami- no-pirimidina	4 2 1	7 8 9	7 8 8	7 8 8	8 9 9	- - -	- - -	- - -
2-metiltio-4- etilamino-5-ni- tro-6-metilami- no-pirimidina	4 2 1	9 9 9	9 9 9	7 7 8	7 9 9	7 8 9	- - -	- - -
2-metiltio-4- etilamino-5-ni- tro-(pentil- -3'-amino)-pi- rimidina	4 2 1	8 8 9	9 9 9	7 8 9	8 8 9	8 7 8	- 8 8	- - 7
2-metiltio-4- isópropilami- no-5-nitro-6- -(pentil-3'- -amino)-piri- midina	4 2 1	7 7 7	7 7 9	- 6 7	- 7 7	- - 7	- - 5	- 6 8

Siguiendo el método b), se ensayan también los compuestos de la tabla que sigue. En esta tabla, las notas de la acción con cantidades de aplicación de 4 kg de substancia activa por hectárea se hallan delante de la coma, mientras las notas de la acción con cantidades de aplicación de 2 kg de substancia activa por hectárea se hallan después de la coma.

402755



Rottboellia exelt.	- - - - -
Echinochloa crusgalli	3,7 2,3 1,3 4,7 2,2 1,5 2,2 2,2 2,6 2,8 2,7 3,7 2,4
Setaria italica	3,4 2,7 1,1 8,8 2,3 2,7 2,2 2,7 2,7 6,7 2,6 2,7 1,1
Amaranthus spez.	2,2 5,7 2,2 3,4 2,2 2,3 2,2 2,7 3,3 4,6 3,4 2,3 2,2
Digitaria sanguin.	3,3 3,3 1,2 3,8 1,1 3,4 2,2 2,2 2,5 2,7 3,4 1,7 1,1
Alopecurus myos.	2,3 8,8 2,2 6,7 1,2 2,4 9,9 9,9 3,6 7,7 8,8 8,8 1,1
Lolium multiflorum	2,2 9,9 9,9 8,9 3,8 1,2 9,9 7,8 8,8 8,9 9,9 9,9 1,3
Poa trivialis	1,1 3,9 - 5,6 1,1 1,1 1,3 2,3 1,2 6,6 3,5 7,9 1,1
Avena (Avena)	3,4 8,8 8,9 9,9 9,9 7,8 9,9 9,9 8,8 9,9 9,9 8,9 9,9
Trigo (Triticum)	8,9 8,8 8,9 9,9 9,9 8,9 9,9 9,9 8,8 8,9 9,9 8,9 9,9
Maiz (Zea)	7,8 9,9 8,9 9,9 8,8 6,8 8,9 9,9 9,9 8,8 8,8 8,9 8,9
Sorghum hybridum	7,8 - 7,8 8,9 2,8 8,9 8,9 9,9 6,7 7,7 8,8 7,9 2,3
Arroz de secano (Oryza)	8,7 9,9 8,9 8,9 7,7 8,9 9,9 9,9 9,9 8,9 9,9 9,9 7,7
Arroz acuático (Oryza)	3,6 8,9 8,9 8,9 3,4 6,6 9,9 9,9 4,8 8,9 9,9 8,9 2,3
Soja (Glycine)	7,8 9,9 8,8 9,9 2,8 8,9 6,6 6,7 9,9 8,9 9,9 8,8 2,4
Algódón	7,8 - 8,8 - 9,9 8,9 2,7 5,5 9,9 8,9 9,9 9,9 9,9 9,9
(Beta) Remolacha azucarera	8,8 9,9 8,9 7,7 9,9 4,7 9,9 9,9 9,9 8,8 9,9 8,8 3,3
Compuer to No	4 6 9 10 12 15 22 23 25 26 27 28 29



Rottboellia exelt.	-	-	-	-	-	-	7,7	9,9	3,9
Echinochloa crusgalli	1,2	1,2	2,7	3,5	2,4	1,6	1,1	9,9	9,9
Setaria italica	2,2	1,2	4,4	2,2	1,1	2,4	1,2	1,3	3,3
Amaranthus spez.	2,2	1,2	9,9	8,9	3,4	4,5	2,2	2,3	2,2
Digitaria sanguin.	2,4	1,2	1,2	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,2
Alopecurus myos.	1,2	1,1	8,9	2,9	3,7	3,3	3,7	9,9	9,9
Lolium multiflorum	9,9	9,9	9,9	9,9	8,9	2,8	4,7	8,9	8,8
Poa trivialis	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Avena (Avena)	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	2,8	7,9	9,9	9,9
Trigo (Triticum)	9,9	9,9	9,9	9,9	8,9	7,9	8,9	9,9	9,9
Maiz (Zea)	9,9	8,9	8,9	9,9	9,9	8,8	8,9	8,9	9,9
Sorghum Hybridum	7,8	7,8	9,9	8,9	9,9	7,8	8,8	9,9	8,9
Arroz de secano (Orgza)	4,9	8,8	7,8	8,9	7,9	8,9	6,4	9,9	8,9
Arroz acuatico (Oryza)	3,7	4,7	8,9	8,9	7,8	7,8	3,6	8,9	9,9
Soja (Glycine)	9,9	9,9	8,9	3,8	8,9	8,8	8,9	9,9	9,9
Algodón	9,9	7,8	9,9	9,9	9,9	8,2	9,9	7,9	9,9
(Beta) Remolacha azúcarera	7,8	3,7	9,9	8,9	8,8	7,8	8,8	9,9	4,4
Compuer to N2	57	58	59	60	61	62	66	76	81



mo harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscaras de nuez), polvo de celulosa, residuos de extracciones vegetales, carbón activo, etcétera, cada uno por sí solo o en forma de mezclas entre sí.

5. El tamaño granular de las materias de vehículo es de conveniencia para los agentes de espolvoreo de 0,1 mm aproximadamente a lo sumo; para los agentes de esparcimiento, de 0,075 mm a 0,2 mm aproximadamente; y para los granulados, de 0,2 mm o más.
10. Las concentraciones de materia activa en las formas de elaboración sólidas importan por lo general de 0,5 a 80%.

A estas mezclas pueden agregarse además aditivos que estabilicen la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas que, por ejemplo, mejoren la capacidad de adhesión de las materias activas a las plantas y a las partes vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes) y dispersabilidad (dispersantes). En calidad de adhesivos están indicados, por ejemplo, los siguientes: la mezcla de oleína y cal y los derivados de celulosa (metilcelulosa y carboximetilcelulosa); los éteres hidroxietilenglicólicos de monoalquilfenoles y dialquilfenoles con 1 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8-9 átomos de carbono en el radical alquílico, el ácido ligninsulfónico, sus sales alcalinas y alcalinotérreas, los éteres polietilenglicólicos (carbowaxes), los éteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la porción de alcohol graso, los produc-
- 15.
- 20.
- 25.

402755



tos de condensación de óxido de etileno, el óxido de propileno, las polivinilpirrolidonas, los alcoholes polivinílicos, los productos de condensación de urea-formaldehído y los productos de látex.

- 5, Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (povos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, eventualmente aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes es de 5 a 80%.
- 10.

- Los polvos para aspersiones (povos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos oportunos. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, las que se han mencionado antes para las formas de elaboración sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfojada con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico, sulfonatos de alquilarilo, sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcohol graso, como
- 15.
- 20.
- 25.

402755



5. las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles y sulfatados y las sales de éter poliglicólico sulfatado de alcohol graso, la sal sódica de la oleilmetiltaurida, los acetilenglicoles dterciarios, el cloruro de dialquildilaurilamonio y las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso.

En calidad de agentes antiespumantes entran en consideración las siliconas, por ejemplo.

10. Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los aditivos reseñados antes de manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebasa de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y, en las pastas, de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean agentes dispersantes como los que se han reseñado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes están indicados, por ejemplo, los siguientes: alcoholes, benceno, xilenos, tolueno, sulfóxido de dimetilo, amidas N,N-dialquiladas, N-óxidos de aminas (en particular, de trialquilaminas) y
- 15.
20. las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120 a 350°C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes respecto a las materias activas y difícilmente combustibles.

25. Los agentes de este invento pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o varias de las materias activas, de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes, agua o mezclas de disolventes orgánicos con agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplear-

402755



se, solos o en mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas o aceites minerales. Las soluciones deben contener las materias activas en una escala de concentración de 1 a 20%.

5.

Estas soluciones pueden aplicarse con ayuda de un gas propulsor (como spray) o con pulverizadores especiales (como aerosol).

10.

A los agentes de este invento que se han descrito pueden agregarse otras materias activas biocidas u otros agentes. Así, además de los compuestos citados de la fórmula I, los nuevos agentes pueden contener, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas, para ensanchar el espectro de acción. Los agentes de este invento pueden además contener todavía abonos para los vegetales, oligoelementos, etcétera.

15.

A continuación se describen formas de elaboración de las nuevas materias activas de la fórmula general I. Las partes significan aquí partes en peso.

20.

Granulado

Para preparar un granulado al 5% se emplean las materias siguientes:

25.

- 5 partes de 2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-secubutilamino-pirimidina,
- 0,25 partes de epiclorohidrina,
- 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
- 3,50 partes de polietilenglicol y
- 91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3-0,8 mm).

402755



Se mezcla la sustancia activa con la epicloro-
hidrina y se disuelve la mezcla en 6 partes de acetona;
luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoli-
glicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el cao-
lín y a continuación se evapora en vacío.

5.

Polvos para aspersiones

Para preparar

- a) un polvo para aspersiones al 50%,
 - b) un polvo para aspersiones al 25% y
 - c) un polvo para aspersiones al 10%,
10. se emplean los ingredientes siguientes:
- a) 50 partes de 2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-
(pent-3'-ilamino)-pirimidina,
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
15. 3 partes de condensado de ácidos naftalinsulfó-
nidos/ácidos fenolsulfónicos(formaldehido
3:2:1,
20 partes de caolín y
22 partes de creta de Champagne;
 - b) 25 partes de 2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-
-6-metilamino-pirimidina,
5 partes de sal sódica de oleilmetiltaurida,
2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfó-
nico/formaldehido,
 - 25. 0,5 partes de carboximetilcelulosa,
5 partes de silicato potásico de aluminio,
neutro, y
62 partes de caolín;
 - c) 10 partes de 2-metiltio-4-secubutilamino-5-nitro-

402755



5. -6-metilamino-pirimidina,
 3 partes de mezcla de las sales sódicas de
 sulfatos de alcohol graso saturados,
 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfó-
 nico/formaldehido y
 82 partes de caolín.

Se aplica a las materias de soporte respectivas (caolín y creta) la materia activa indicada y a continuación se mezcla y muele. Se obtienen polvos para aspersiones de excelente humectabilidad y capacidad de cernido. Con estos polvos pueden obtener, por dilución con agua, suspensiones de cualquier concentración de materia activa que se desee. Estas suspensiones se emplean para combatir las malas hierbas y las plantas adventicias en las plantaciones de cultivo, por el método de preemergencia, y para tratar los céspedes.

15.

Pasta

Para preparar una pasta al 45% se emplean las materias siguientes:

- 20 45 partes de 2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-
 (pent-3'-il-amino)-pirimidina,
 5 partes de silicato sódico de aluminio,
 14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de
 óxido de etileno,
25. 1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de
 óxido de etileno,
 2 partes de aceite para husillos,
 10 partes de polietilenglicol y
 25 partes de agua.

402755



- En aparatos apropiados para ello, se mezcla íntimamente la materia activa con las materias suplementarias y se muele. Se obtiene una pasta de la que, por dilución con agua, pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración que se desee. Estas suspensiones son aptas para el tratamiento de los céspedes.
- 5.

Concentrado de emulsión

Para preparar un concentrado de emulsión al 25%, se mezclan entre sí:

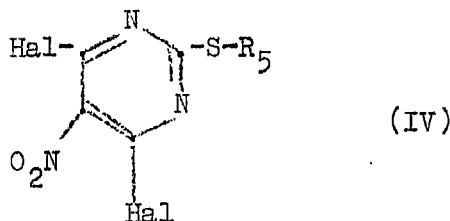
10. 25 partes de 2-metil-4-etilamino-5-nitro-6-dimetilamino-pirimidina,
 5 partes de mezcla de nonilfenolpolioxietileno y dodecilsulfonato cálcico,
 35 partes de 3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona y
15. 35 partes de dimetilformamida.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada. Estas emulsiones sirven para combatir las malas hierbas en las plantaciones de cultivo.

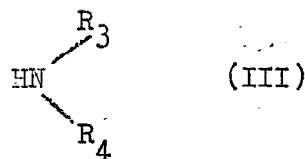
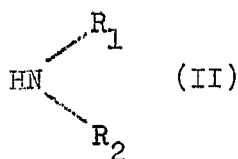
20. En lugar de la materia activa indicada en cada uno de los ejemplos de formulación anteriores, pueden emplearse también otro de los compuestos abarcados por la fórmula I.

25. Los nuevos derivados de nitropirimidina de la fórmula I se preparan, según este invento, partiendo de una 2-alquiltio-4,6-dihalogen-5-nitro-pirimidina correspondiente de la fórmula IV

402755



5. en la que
- R_5 tiene el mismo significado que se ha expuesto en la fórmula I,
- y cambiando los átomos de halógeno (de preferencia, átomos de cloro) situados en posición 4 y 6, consecutivamente y
10. en presencia de un aceptor de ácido, por radicales de aminas de la fórmula II y/o III



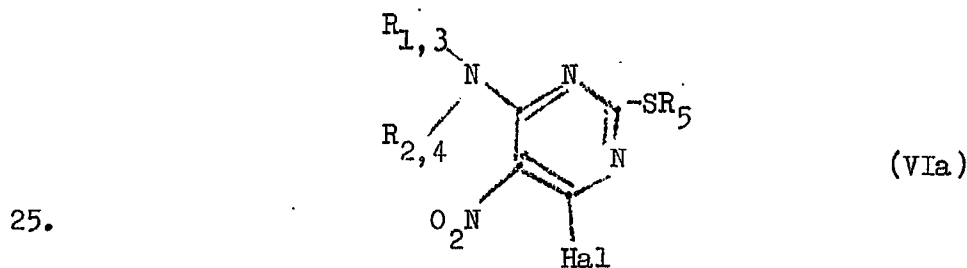
15. En las fórmulas II y III, R_1 hasta R_4 tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I.
- Las temperaturas para la reacción se hallan en la escala de -60° a $+120^\circ\text{C}$, y el cambio del primer átomo de halógeno se logra entre -60° y $+20^\circ\text{C}$, mientras el del segundo átomo de halógeno se logra entre 10° y 50° o más.
20. El cambio escalonado que es necesario en la introducción de aminas distintas II o III depende, como ya se sabe por procesos químicos análogos, tanto de la temperatura como del tiempo y el disolvente.
25. En calidad de disolventes o diluentes entran en cuenta para las reacciones de este invento el agua, las



5. cetonas (como la acetona, o la metiletilcetona), los éteres y los compuestos etéreos (como el dioxano o el tetrahidrofurano), los hidrocarburos y halohidrocarburos alifáticos y aromáticos, los nitrilos (como el acetonitrilo), las amidas N,N-dialquiladas (como la dimetilformamida) o los sulfóxidos (como el sulfóxido de dimetilo), lo mismo que las mezclas de tales disolventes entre sí.

10. En calidad de agentes aceptores de ácido tienen la mejor aptitud para el procedimiento de este invento las bases inorgánicas, como los hidróxidos, los hidrogenocarbonatos y los carbonatos de metal alcalino o alcalinotérreo. Pero también entran en cuenta como bases orgánicas las aminas terciarias, como las trialquilaminas, las dialquilanilinas la piridina y las bases piridínicas. Asimismo puede servir
15. de agente aceptor de ácido el respectivo componente amínico de la fórmula II o III empleado en exceso. Se prefieren el hidróxido sódico o el hidróxido potásico.

20. En calidad de productos intermedios pueden aislarse, después de la primera etapa de cambio con una amina II o III, compuestos de la fórmula



una parte de los cuales no se han descrito todavía en la literatura.

Los productos de partida de la fórmula IV pue-

402755



- den prepararse por procedimientos ya conocidos, mediante alquilación de 2-mercapto-4,6-dihidroxi-pirimidina con un agente alquilante usual, como haluro de alquilo o éster de ácido dialquil-sulfúrico, nitración consecutiva con ácido nítrico o mezcla nitrosa de la 2-alquiltio-4,6-dihidroxi-pirimida obtenida y substitución de los dos grupos hidroxílicos por los átomos de halógeno deseados, valiéndose de haluros de fosforilo como POCl_3 , PCl_5 , PBr_5 , PCl_3 o con cloruro de tionilo o bromuro de tionilo.
- 5.
10. Según otro método, los derivados de nitropirimidina de la fórmula I pueden prepararse partiendo de la 2,4,6-trihalogen-5-nitro-pirimidina (de preferencia), 2,4,6-tricloro-5-nitro-pirimidina) y cambiando escalonadamente, en presencia de un agente aceptor como se ha indicado antes, los átomos de halógeno situados en la posición 4 y en la posición 6 por radicales de aminas de las fórmulas II y/o III y el átomo de halógeno situado en la posición 2 por el radical de un mercaptano de la fórmula
- 15.



20. El substituyente R_5 tiene el significado que se le ha atribuído para la fórmula I.

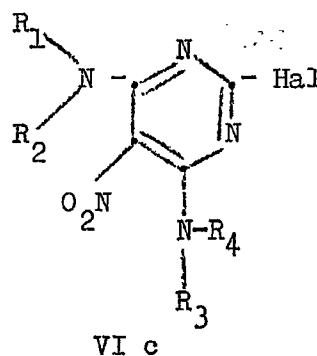
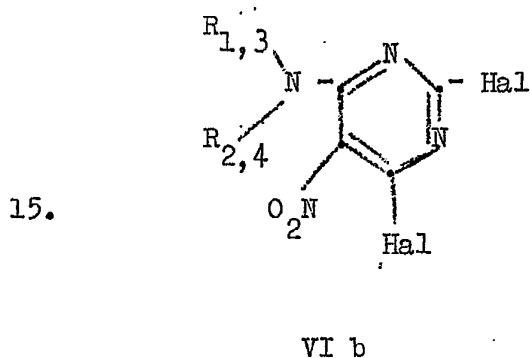
En lugar del mercaptano libre de la fórmula V, puede emplearse también la sal alcalinometálica de este compuesto.

25. Las condiciones de reacción del cambio escalonado corresponden en principio a las del primer método. Las reacciones se efectúan en disolventes o diluentes indiferentes respecto a los partícipes de la reacción, tales co-



mo los que se han indicado antes. Las temperaturas para la reacción se hallan en el intervalo de -60° a $+120^{\circ}\text{C}$. El cambio escalonado de los átomos de halógeno es dependiente de la temperatura, del tiempo y del disolvente. En principio, el cambio del primer átomo de halógeno, en la posición 4 de la molécula pirimidínica, ocurre en el intervalo de -60° a $+20^{\circ}\text{C}$; el del segundo átomo de halógeno, en la posición 6, en el intervalo de 10° a 50°C ; y el del tercer átomo de halógeno, en el intervalo de 30° a 120°C .

10. En calidad de productos intermediarios se obtienen las nitropirimidinas siguientes, de las fórmulas VIb y VIc:



las cuales pueden aislarse en condiciones apropiadas, como las que se exponen en los ejemplos 4 y 5.

20. Para la preparación de sales de adición, se hacen reaccionar los derivados de pirimidina de la fórmula I, de manera ya conocida, con ácidos inorgánicos y orgánicos. Se prefieren, para los derivados de pirimidina de la fórmula I en los que R_1 tiene un significado distinto del de alquilaminoalquilo, los ácidos fuertes, como los ácidos halohídricos, el ácido sulfúrico, el ácido borofluorhídrico,

25.

402755



los ácidos fosfóricos, los ácidos alquilsulfúricos, etcétera.

Para la preparación de sales cuaternarias de los nuevos derivados de pirimidina entran particularmente en

5. cuenta los compuestos de la fórmula I en los que R_1 representa un radical de dialquilaminoalquilo. Estas pirimidinas se hacen reaccionar con un agente alquilante, como, por ejemplo, un haluro de alquilo o sulfatos de dialquilo. El anión de las sales amónicas así obtenidas puede cambiarse

10. fácilmente por el anión de cualquier ácido inorgánico u orgánico, a saber:

- a) mediante neutralización y reacción consecutiva con el ácido respectivo,
- o bien
- 15. b) valiéndose de un cambiador de aniones.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el procedimiento de este invento y sus variantes. A continuación de los ejemplos se reseñan otros derivados de pirimidina abarcados por la fórmula I, junto con sus datos físicos.

20. En otra tabla se reseñan los productos intermediarios que se han obtenido en la preparación de los compuestos de la fórmula I.

La preparación de los derivados de pirimidina reseñados en las tablas se efectuó de manera análoga a la descrita en los ejemplos.

25.

Ejemplo 1

a) En una solución de 120,1 g de 2-metiltio-4,6-dicloro-5-nitro-pirimidina y 50,5 g de trietilamina en 2200 cc de etanol absoluto se introducen 22,5 g de etilamina



gaseosa mientras se refrigera a temperatura de -90 a -10° . Una vez remitida la reacción, se evapora la mezcla hasta sequedad, se deslíe el residuo en agua fría, se le lava y se le separa. Después de recristalización en hexano, se obtiene la 2-metiltio-4-cloro-5-nitro-6-etilamino-pirimidina, de punto de fusión 100 a 101°C .

5. b) En una solución de la 2-metiltio-4-cloro-5-nitro-6-etilamino-pirimidina en 100 cc de etanol absoluto se instilan 10 g de butilamina secundaria, a temperatura de 35 a 45° . Después de 18 horas de agitación a 25° , se concentra la mezcla reaccional hasta sequedad y se extrae el residuo con éter. A continuación se seca, se destila el éter y se recristaliza el residuo en una mezcla $2:1$ de pentano/hexano.

10. La 2-metiltio-4-secubutilamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina tiene el punto de fusión de $45-47^{\circ}\text{C}$. (Compuesto nº 1).

Ejemplo 2

20. En una solución de $60,0$ g de 2-metiltio-4,6-dicloro-5-nitro-pirimidina en 750 cc de etanol absoluto se instilan despacio, a unos 35°C y sin refrigeración, 50 g ($1,11$ moles) de etilamina gaseosa. A continuación se agita la mezcla durante 2 horas a la temperatura del ambiente y se la concentra hasta sequedad en vacío y a 45° . Se deslíe el residuo con 500 cc de agua, se le separa, se le lava con agua y el producto se recristaliza en una mezcla de hexano y pentano en la relación de $10:1$.

25. La 2-metiltio-4,6-bis-etilamino-5-nitro-pirimidina tiene el punto de fusión de 130 a 131°C (Compuesto

402755



nº 2).

Calc: % C: 42,01 H: 5,88 N: 27,22 S: 12,46

Hall: % C: 42,00 H: 5,83 N: 27,17 S: 12,31

Ejemplo 3

5. a) Se tratan con 184,1 g de yoduro de n-butilo 144,2 g de 2-mercapto-4,6-dihidroxi-pirimidina, disueltos en 1000 cc de solución acuosa 2 N de hidróxido sódico, y se calienta durante 2 horas a 85-90°C. Después del enfriamiento, se ajusta la mezcla reaccional a punto de acidez congo con hielo y ácido clorhídrico concentrado. Se separa la 2-n-butiltio-4,6-dihidroxi-pirimidina, sedimentada en forma de precipitado, y se la seca.
10. b) 20 g de 2-n-butiltio-4,6-dihidroxi-pirimidina se introducen despacio y refrigerando con hielo y sal común en 60 cc de ácido nítrico fumante. Se agita la mezcla reaccional a 0° durante 30 minutos y a continuación se la vierte en agua helada. Luego se separa el precipitado pardo, se le lava con agua y se le seca. La 2-butiltio-4,6-dihidroxi-5-nitropirimidina tiene el punto de fusión de 155-
15. 157°C.
20. c) 110 g de la 2-n-butiltio-4,6-dihidroxi-5-nitropirimidina se calientan a 80° junto con 500 cc de oxocloruro de fósforo y se tratan cuidadosamente con 146 cc de dietilanilina de manera que la reacción intensamente exotérmica que se inicia se mantenga controlable. A continuación se calienta la mezcla a 150°C de temperatura del baño durante 90 minutos y después del enfriamiento se la vierte en agua helada. Se extrae con éter varias veces la solución acuosa y los extractos etéreos, después de secados
- 25.

402755



sobre sulfato de magnesio, se descargan del disolvente. Se recoge el residuo en éter de petróleo y se le separa de la porción oleosa. Después de excluir por destilación el éter de petróleo, se destila el aceite. La 2-n-butiltio-4,6-dicloro-5-nitropirimidina tiene el punto de ebullición de 140°C/0,001 Torr.

5. d) En la solución de 10 de la 2-n-butiltio-4,6-dicloro-5-nitro-pirimidina en 100 cc de etanol absoluto se introducen 7,7 g de etilamina gaseosa a 45-50°. Luego se concentra la mezcla reaccional en vacío, hasta sequedad, y se deslíe el residuo con agua. Se separa el precipitado no disuelto y se le recristaliza en hexano. La 2-n-butiltio-4,6-dietilamino-5-nitropirimidina tiene el punto de fusión de 112°C. (Compuesto nº 3).

15. Ejemplo 4

A una solución de 1,0 g de 2,4,6-tricloro-5-nitropirimidina en 30 cc de éter dietílico se añaden a temperatura de -15° a -10°C, consecutivamente, 0,44 g de trietilamina y 0,26 g de isopropilamina. Durante 10 minutos de agitación empieza a sedimentarse un precipitado blanco de clorhidrato de trietilamina, el cual es separado por filtración una vez terminada la reacción. Después de concentrar el filtrado, se obtienen 800 mg de 2,4-dicloro-5-nitro-6-isopropilamino-pirimidina, que después de recristalización en éter/hexano funde a 65-70°C.

20. El cambio del segundo átomo de cloro, en la posición 4, por un grupo amínico y del tercer átomo de cloro, en la posición 2, por un grupo de alquiltio inferior puede efectuarse en las condiciones del Ejemplo 5 que sigue.

402755



Ejemplo 5

En una solución de 3,7 g de 2,4,6-tricloro-5-nitropirimidina en 50 cc de etanol se introducen 3 g de etilamina gaseosa a 0°. Luego se mantiene la solución durante 30 minutos a 5-10°C y a continuación se la concentra hasta sequedad a 30°C y en vacío. Se lava el residuo con agua y se le seca. La 2-cloro-4,6-bis-etilamino-5-nitropirimidina tiene el punto de fusión de 130-132°C. Si se calienta la solución etanólica de 2-cloro-4,6-bis-etilamino-5-nitropirimidina en presencia de hidróxido sódico y de cantidades equimolares de metilmercaptano, en autoclave a 50-70°C, se obtiene la 2-metiltio-4,6-bis-etilamino-5-nitropirimidina.

Tabla 1

15.	Nº	<u>Compuestos:</u>	Punto de fusión en grados centígrados
	4	2-metiltio-4-n-propilamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina	114°
	5	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-dimetilamino-pirimidina	173 - 175°
	6	2-metiltio-4-isopentilamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina	26°
	7	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-metilamino-pirimidina	119 - 121°
20.	8	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-amino-pirimidina	177°
	9	2-metiltio-4-tercibutilamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina	62 - 64°
	10	2-metiltio-4-(1,1-dimetil-1-ciano-metil)-amino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina	120 - 122°
	11	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-ciclopropilamino-pirimidina	128 - 130°

402755



Tabla 1 (Continuación)

Nº	<u>Compuestos:</u>	Punto de fusión en grados centígrados
	12 2-metiltio-4-alilamino-5-nitro-5-etilamino-pirimidina	110º
	13 2-metiltio-4-secubutilamino-5-nitro-5-dimetilamino-pirimidina	178º
5.	14 2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-dimetilamino-pirimidina	181 - 182º
	15 2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina	80 - 81º
	16 2-metiltio-4-secubutilamino-5-nitro-6-metilamino-pirimidina	85 - 87º
	17 2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-metilaminopirimidina	108 - 110º
	18 2-butiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina	76 - 77º
10.	19 2-butiltio-4-metilamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina	88 - 89º
	20 2-metiltio-4-(3-metil-2-butenilamino)-5-nitro-6-metilamino-pirimidina	60 - 62º
	21 2-metiltio-4-isopentilamino-5-nitro-6-metilamino-pirimidina	60 - 61º
	22 2-metiltio-4-dietilamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina	67 - 69º
	23 2-metiltio-4-(2-metoxi-etilamino)-5-nitro-6-etilamino-pirimidina	112º
15.	24 2-metiltio-4-etanolamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina	147º
	25 2-metiltio-4-isobutilamino-5-nitro-6-etilamino-pirimidina	60 - 61º
	26 2-metiltio-4-metilamino-5-nitro-6-n-butilamino-pirimidina	75 - 77º
	27 2-metiltio-4-metilamino-5-nitro-6-n-propilamino-pirimidina	106 - 108º

36-7-75
402755



Tabla 1 (Continuación)

Nº	<u>Compuestos:</u>	Punto de fusión en grados centígrados
	28 2-metiltio-4-metilamino-5-nitro-6-ciclopropilamino-pirimidina	103 - 105º
	29 2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-propargil-amino-pirimidina	97 - 99º
5.	30 2-metiltio-4-dimetilamino-5-nitro-6-ciclopropilamino-pirimidina	125 - 126º
	31 2-etiltio-4,6-bis-isopropilamino-5-nitro-pirimidina	102 - 104º
	32 2-etiltio-4,6-bis-etilamino-5-nitro-pirimidina	87 - 88º
	33 2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-hidroxi-metilamino-pirimidina	128 - 130º
10.	34 2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-n-butilamino-pirimidina	58 - 60º
	35 2-metiltio-4,6-bis-butilamino-5-nitro-pirimidina	66º
	36 2-metiltio-4,6-bis-secubutilamino-5-nitro-pirimidina	45 - 46º
	37 2-metiltio-4,6-bis-propilamino-5-nitro-pirimidina	103º
	38 2-metiltio-4,6-bis-isopropilamino-5-nitro-pirimidina	123 - 124º
15.	39 2-n-propiltio-4,6-bis-(n-propilamino)-5-nitro-pirimidina	90 - 92º
	40 2-metiltio-4,6-bis-ciclopentilamino-5-nitro-pirimidina	76 - 78º
	41 2-metiltio-4,6-bis-ciclopropilamino-5-nitro-pirimidina	155º
	42 2-metiltio-4,6-bis-ciclohexilamino-5-nitro-pirimidina	105º
	43 2-metiltio-4,6-bis-dimetilamino-5-nitro-pirimidina	183 - 184º
20.	44 2-butiltio-4,6-bis-isopropilamino-5-nitro-pirimidina	92 - 93º



402755

Nº	Compuestos:	Indices de refracción o puntos de fusión en °C	
2	metiltio-4,6-bis-(etilamino)-5-nitro-pirimidina	148 - 150º	
1	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-secobutilamino-pirimidina	45 - 47º	
5.	3	2-n-butiltio-4,6-bis-(etilamino)-5-nitro-pirimidina	112º
45	2-metiltio-4,6-bis-(etilamino)-5-nitro-pirimidina, p-toluensulfonato	117º	
46	yoduro de N,N,N-trimetil-beta-[(2-metiltio-4-etilamino-5-nitropirimidina-6)-amino]-etilamonio	230 - 232º	
47	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-cianometilamino-pirimidina	177º	
48	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-etileniminopirimidina	130º	
10.	49	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-secuamilamino-pirimidina	aceite viscoso
50	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(pent-2'-il)amino-pirimidina	P.f. 45 - 47º	
51	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-ciclohexilamino-pirimidina	116 - 117º	
52	2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-secobutilamino-pirimidina	aceite viscoso n _D ²⁵ 1.6051	
15.	53	2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-n-propilamino-pirimidina	68º
54	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(2',4'-dimetilpent-3'-il)amino-pirimidina	aceite viscoso n _D ²² 1.6071	
55	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(4'-metilhex-2'-il)-amino-pirimidina	aceite viscoso n _D ²² = 1.6072	
56	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-neopentilamino-pirimidina	64 - 65º	

402755



Nº	Compuestos:	Índices de refracción o puntos de fusión en °C
57	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(3'-metilpent-2'-il)-amino-pirimidina	aceite viscoso n ²² _D 1.6082
58	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(2'-metilciclopropilamino)-pirimidina	70 - 71°
5.	59 2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-isohexilamino-pirimidina	aceite viscoso n ²² _D 1.6055
60	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-isohexilamino-pirimidina	aceite viscoso n ²² _D 1.5973
61	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-secupentilamino-pirimidina	aceite viscoso n ²² _D 1.6161
62	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(2'-hidroxiprop-1'-ilamino)-pirimidina	96°
10.	63 2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-ciclobutilamino-pirimidina	105 - 106°
64	2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-(1',2'-dimetilpropilamino)-pirimidina	aceite viscoso n ^{24,5} _D 1.6000
65	2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-(1'-ciclopropiletilamino)-pirimidina	n ²⁵ _D 1.6143
66	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(1'-ciclopropil-etilamino)-pirimidina	57 - 62°
15.	67 2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-(pent-2'-ilamino)-pirimidina	n ²⁵ _D 1.6008
68	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(3'-metil-but-2'-ilamino)-pirimidina	68 - 69°
69	2-metiltio-4-metilamino-5-nitro-6-(pent-2'-ilamino)-pirimidina	n ²⁵ _D 1.6310
70	2-metiltio-4-metilamino-5-nitro-6-(1'-ciclopropil-etilamino)-pirimidina	91 - 93°
71	2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-tercibutilamino-pirimidina	n ^{25,5} _D 1.6032
20.	72 2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(1'-metilsecubutilamino)-pirimidina	aceite

402755



Nº	<u>Compuestos:</u>	Índices de refracción o puntos de fusión en °C	
73	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-piperidino-pirimidina	aceite	
74	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(1', 1'-dinetil-2'-hidroxi-etilamino)-pirimidina	96 - 98º	
75	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-1'-etil-(2'-hidroxi-etilamino)-pirimidina	110 - 111º	
5.	76	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(3'-metil-but-2-ilamino)-pirimidina	75 - 77º
77	2-metiltio-4-dimetilamino-5-nitro-6-isobutilamino-pirimidina	178º	
78	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-ciclopentilamino-pirimidina	80 - 81º	
79	2-metiltio-4-metilamino-5-nitro-6-(pent-3'-il-amino)-pirimidina	47 - 54º	
10.	80	2-metiltio-4-metilamino-5-nitro-6-ciclopentilamino-pirimidina	99 - 102º
81	2-metiltio-4-dimetilamino-5-nitro-5-ciclopentilamino-pirimidina	n ²⁴ _D 1.6412	
82	2-metiltio-4-dimetilamino-5-nitro-5-(pent-3'-il-amino)-pirimidina	45 - 47º	
83	2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-5-(pent-3'-il-amino)-pirimidina	n ²⁴ _D 1.6033	
84	2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-5-ciclopentilamino-pirimidina	72 - 74º	
15.	85	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-(N'-metil-piperacino)-pirimidina	72 - 74º
86	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-pirrolidino-pirimidina	59 - 61º	
87	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-morfolino-pirimidina	65 - 70º	
88	yoduro de N,N-dimetil-N'-[2-metiltio-4-etilamino-5-nitropirimidina-6]-piperazonio	210º (desc.)	

402755



Los productos intermediarios siguientes, de las fórmulas VI a) a c), no descritos todavía, se obtuvieron por la vía descrita en el Ejemplo 3, a) a c):

Tabla 2.

5.	Compuestos	Datos físicos:
	2-metiltio-4-amino-5-nitro-6-cloro-pirimidina	P.f. 175°
	2-metiltio-4-metilamino-5-nitro-6-cloro-pirimidina	P.f. 120-121°
	2-metiltio-4-secubutilamino-5-nitro-6-cloro-pirimidina	P.f. 77°
10.	2-metiltio-4-n-propilamino-5-nitro-6-cloro-pirimidina	P.f. 82°
	2-butiltio-4-etilamino-5-nitro-6-cloro-pirimidina	P.e. 145°/0,01 Torr.
	2-metiltio-4-dimetilamino-5-nitro-6-cloropirimidina	P.f. 104-106°
	2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-cloro-pirimidina	P.f. 95-97°
15.	2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-cloro-pirimidina	P.f. 84-86°
	2-metiltio-4-di-n-propil-amino-5-nitro-6-cloro-pirimidina	P.f. 50-51°
	2-cloro-4,6-bis-isopropilamino-5-nitro-pirimidina	P.f. 124-126°
	2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-5-nitro-pirimidina	P.f. 130-132°
20.	2,4-dicloro-5-nitro-6-isopropilamino-pirimidina	P.f. 65-70°

Los derivados de 5-nitro-pirimidina de las fórmulas VI a) a c) tienen propiedades fungicidas. Además de extraordinaria acción duradera, muestran también buena acción curativa, por lo cual los hongos ya penetrados en los



- tejidos vegetales parecen después del empleo de estas materias activas. La aplicación de las materias activas puede efectuarse directamente sobre las plantas aéreas y también sobre el substrato en crecimiento. En plantas de cultivo de diversa índole, como los cereales, el maíz, el arroz, las hortalizas, las plantas ornamentales, las especies frutales, la vid, los frutos del campo, etcétera, pueden atajarse o aniquilarse con las nuevas materias activas
5. las infecciones micóticas aparecidas en los frutos, las flores, las hojas, los tallos y las raíces, con lo que también las partes de los vegetales que crecen más tarde quedan libres de tales infecciones. Ejemplos de estas materias activas son los compuestos reseñados en la tabla 2, y en particular la 2-metiltio-4-amino-5-nitro-6-cloro-pirimidina,
10. la 2-metiltio-4-isopropilamino-5-nitro-6-cloro-pirimidina, la 2-metiltio-4-dimetilamino-5-nitro-6-cloro-pirimidina, y la 2-metiltio-4-etilamino-5-nitro-6-cloro-pirimidina. El compuesto 2-metiltio-4-dimetilamino-5-nitro-6-cloro-pirimidina logra, en concentración de 500 ppm, acción completa
15. contra Podosphaera, Plasmopara, Septoria, Puccinia, Alternaria, Botrytis, Erysiphe, Phytophthora, Uromyces y otros hongos fitopatógenos. Contra los hongos ubicuitarios, como Candida, Fusarium, Aspergillus, Penicillium, Trichophyton y otros, se consigue el exterminio completo con concentraciones límites entre 100 y 10 ppm.
20. 25.

Por otra parte, las materias activas de las fórmulas VI a) a c) pueden utilizarse para el tratamiento de las semillas, los frutos, los tubérculos, etcétera, con el fin de protegerlos de las infecciones micóticas.

402755

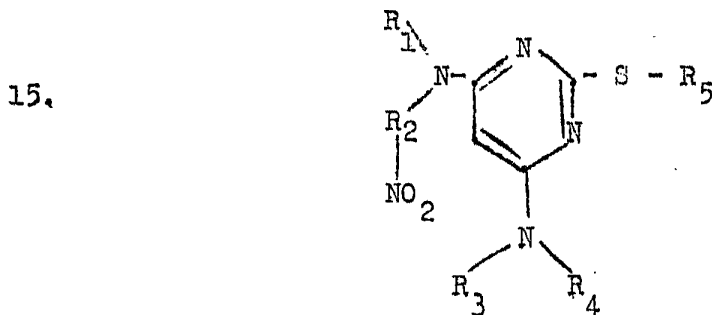


Los derivados de pirimidina de la fórmula I o respectivamente de las fórmulas VI a) a c) pueden formularse en diversas proporciones de mezcla con otros compuestos: por ejemplo, otros fungicidas, insecticidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos, nematocidas, abonos vegetales o microelementos.

REIVINDICACIONES

10. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 7229/71 del 17.5.71.

1. Procedimiento para la preparación de 5-nitropirimidinas de la fórmula I



(I)

en la que

20. R_1 significa un radical alquílico con 2 a 6 átomos de carbono, un radical alquénico o alquínico con 3 a 5 átomos de carbono, un radical alcoxialquílico, alquilaminoalquílico o trialquilaminoalquílico, un radi-

25. cal hidroxialquílico o cianoalquílico con 1 a 4 átomos de carbono o un radical cicloalquílico con 3 a 6 átomos de carbono;

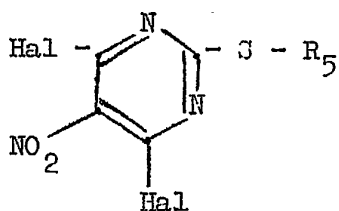


402755



5. R_2 y R_3 independientemente uno de otro, significan cada uno hidrógeno o un radical alquílico inferior;
- R_4 significa hidrógeno, un radical alquílico inferior o un radical cicloalquílico con 3 a 6 átomos de carbono;
- y los pares de símbolos
- R_1 y R_2 y/o
- R_3 y R_4 forman juntos un miembro puente polimetilénico, en el que un grupo metilénico puede estar reemplazado por oxígeno, nitrógeno o el grupo $>N - R'$, (donde R' representa un radical alquílico inferior),
15. mientras que
- R_5 significa un radical alquílico inferior,
20. sus sales de adición con ácidos inorgánicos y orgánicos y las sales cuaternarias; constituyentes de la materia activa en agentes para influir en el crecimiento vegetal y combatir selectivamente la vegetación indeseada, caracterizado por cambiarse en un compuesto de la fórmula IV

25.



(IV)

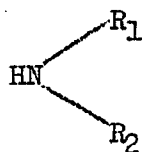
los átomos de halógeno situados en la posición 4 y en la

402755

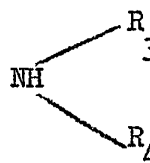


posición 6, en presencia de un agente aceptor de ácidos, consecutivamente por radicales de aminas de las fórmulas II y/o III

5.



(II)



(III)

10.

a temperaturas de reacción desde -60° hasta 120° C (en las fórmulas, los substituyentes R₁ hasta R₅ tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I, mientras que Hal significa un átomo de halógeno).

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse en presencia de un disolvente y/o diluyente el cambio de los átomos de halógeno.

20.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el cambio del primer átomo de halógeno se efectúa en el intervalo de temperatura desde -60° hasta 20° C y el cambio del segundo átomo de halógeno se efectúa en el intervalo de temperatura desde 10° hasta 50°C.

25.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que los átomos de halógeno significan cloro.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de fórmula I, o una sal suya de adición con ácidos inorgánicos u orgánicos, o una sal suya cuaternaria, constituyen la materia activa que junto con materias de vehículo apropiadas y/o agentes de distribución apropiados, así como, eventualmente, otras materias activas biocidas, integran la composición de agentes para

402755



influir en el crecimiento vegetativo.

6. Procedimiento para la preparación de 5-nitro-pirimidinas.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 45 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 Mayo de 1972

P.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JOSÉ F. NIETO