

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) 449596	(12) A1
(13)	(14)	(15)

(Caso 5-9970/ZFD/n)

PATENTE DE INVENCION

(60) PRIORIDADES:	(61) FECHA	(62) PAIS
(60) NUMERO		
8836/75	7 Julio 1975	Suiza

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D/A01N	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE PIRIMIDINA"

(71) SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Karl Hoegerle - Dr. Dagmar Berrler

(73) TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

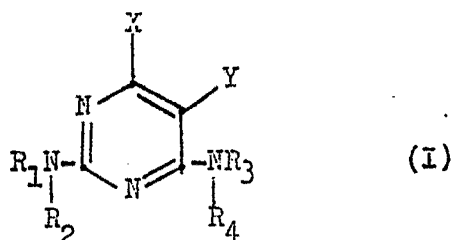
(74) REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

DESCRIPCIÓN

5. Este invento se refiere a nuevos derivados de pirimidina, al procedimiento para prepararlos, a agentes herbicidas que contienen estos nuevos derivados de pirimidina como componente activo y a su empleo para la lucha en postemergencia contra las malas hierbas, total o selectiva; por ejemplo, para combatir selectivamente hierbas tropicales en los cultivos de caña de azúcar.

10. Los nuevos derivados de pirimidina corresponden a la fórmula I y abarcan también las sales de adición con ácidos inorgánicos y con ácidos orgánicos.



15.

En la fórmula I

20. R_1 y R_3 significan, independientemente uno de otro, cada uno un radical alquílico de C_1-C_4 , que puede estar insustituído o bien sustituido por halógeno, por ciano, por alcoxilo de C_1-C_4 , por alquiltio de C_1-C_4 , por ciclopropilo o por fenilo; o un radical alquénílico de C_2-C_4 , alquínílico de C_2-C_4 o ciclopropílico,

25. R_2 y R_4 significan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical alquílico de C_1-C_4 ,

- X significa halógeno o un radical de alcóxido de C_1-C_4 o de alquiltio de C_1-C_4 e
- Y significa hidrógeno o halógeno, con la condición de que uno a lo menos de los substituyentes R_1 y R_3 represente un grupo de ciclopropilo o ciclopropilalquilo.

5.

10.

15.

20.

25.

Por sales de adición deben entenderse preferentemente las sales de los ácidos inorgánicos y orgánicos siguientes: ácidos halohídricos, como el ácido clorhídrico y el bromhídrico; el ácido fosfórico, el ácido sulfúrico, el ácido fluorobórico (HBF_4), el ácido perclórico; ácidos alquilsulfúricos, como el ácido metil- o etil-sulfúrico; ácidos naftoicos; el ácido benzoico; ácidos halobenzoicos; el ácido acético; ácidos haloacéticos, como el ácido triclorico, el ácido aminoacético, el ácido propiónico, ácidos halopropiónicos, el ácido butírico, el ácido láctico, el ácido esteárico; ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el ácido oxálico, el ácido tartárico y el ácido maleico; ácidos sulfónicos aromáticos, como el ácido pfluensulfónico, etc. Por alquilo de C_1-C_4 se entienden en la fórmula I todos los radicales que se comprenden en él, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, secubutilo y terci-butilo. Alqueno de C_3-C_4 comprende el radical vinílico o un radical butenílico, pero de preferencia el radical alílico o metilalílico. Alquinilo de C_2-C_4 son etinilo y butinilo, pero de preferencia propinilo o

radicales metilpropinílicos. Los radicales de alquilo de C₁-C₄ pueden también estar substituídos por un átomo de halógeno, por grupos de alcoxilo o alquiltio de C₁-C₄, por el grupo ciano o por el radical ciclopropílico o fenílico.

5.

Los derivados pirimidínicos de la fórmula I son compuestos nuevos. Se distinguen por buena actividad herbicida contra las malas hierbas perennes monocotiledóneas y dicotiledóneas y pueden emplearse como herbicidas totales o como herbicidas selectivos, por ejemplo para combatir las hierbas tropicales por el método de postemergencia en los cultivos de caña de azúcar.

10.

La lucha contra las hierbas tropicales, por ejemplo el género Cyperus (Cyperus rotundus), en los cultivos de caña de azúcar valiéndose de herbicidas ofrece dificultades muy grandes. Es cierto que puede hacerse perecer el Cyperus rotundus con ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético y con sus derivados; pero las dosis que para ello se necesitan perjudican también las plantas de caña de azúcar. Las materias herbicidas del grupo de las triacinas no perjudican la caña de azúcar ni aún en concentraciones altas, pero así se afecta poco, por ejemplo, al Cyperus rotundus.

15.

20.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que el derivado pirimidínico de la fórmula I es capaz de exterminar, en concentraciones que no perjudican los cultivos de caña de azúcar, las hierbas tropicales en los cultivos de caña de azúcar.

25.

Para el exterminio de las malas hierbas tropicales en la caña de azúcar entran en cuenta, cuando se emplean los derivados pirimidínicos de la fórmula I, cantidades de aplicación de 0,25 a 8 kg por hectárea, y preferentemente de 1 a 4 kg por hectárea.

5.

El tratamiento de los cultivos de caña de azúcar debe efectuarse preferentemente 3 a 5 semanas después de la plantación de la caña, cuando el Cyperus ha brotado prácticamente del todo, pero antes de que florezca.

10.

Los agentes de este invento utilizables para combatir las malas hierbas tropicales, y en particular las del género Cyperus, pueden contener, además de las materias aditivas acostumbradas en los herbicidas, como materias de relleno, agentes de distribución y humectantes, también otras materias activas herbicidas de la clase de los ácidos fenoxiacéticos, de las fenilureas, de las triacinas, etc.

15.

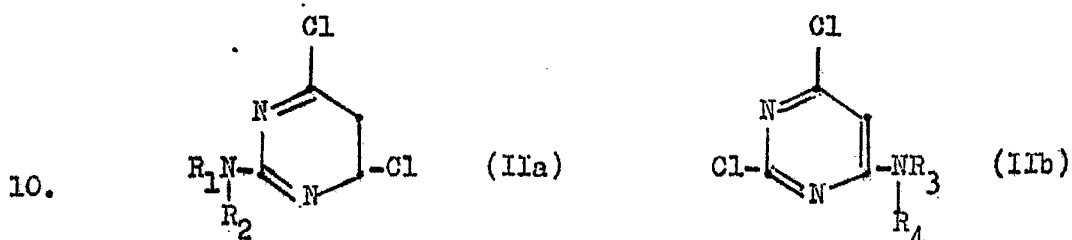
Los derivados pirimidínicos de la fórmula I son compuestos nuevos. Otros derivados de pirimidina de estructura semejante que en parte manifiestan también acción herbicida o que afecta de otro modo la fisiología de las plantas, se han dado a conocer en la literatura siguiente: J. prakt. Chemie 115, pág. 292 (1927), declaración de patente alemana 2.006.145, patente italiana n° 662.501, patente francesa n° 2.137.933, declaración de patente alemana n° 2.356.644 y Noyahu Seian Gijutsu 9, 17-22 (1963).

20.

25.

Para preparar los nuevos derivados de pirimidina de la fórmula I se dispone de varias vías de síntesis ya de sí conocidas.

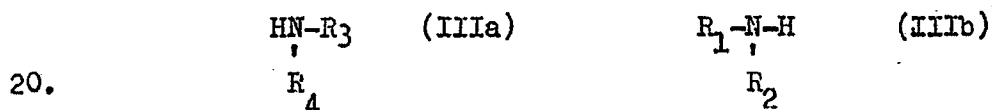
5. Se hace reaccionar una 4,6-dicloro-2-amino-pirimidina o una 2,6-dicloro-4-amino-pirimidina correspondientes a las fórmulas IIa y IIb



donde

R₁ hasta R₄ tienen el mismo significado que en la fórmula I,

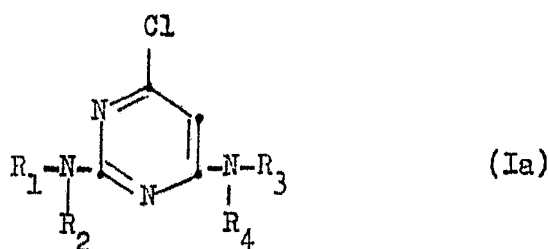
15. preferentemente con presión y a temperatura elevada, en un disolvente orgánico inerte y en presencia de un agente aceptor de ácido, respectivamente con una amina de la fórmula IIIa o IIIb



donde

R₁ hasta R₄ tienen el mismo significado que en la fórmula I.

25. En ambos casos se origina una 4-cloro-2,6-diamino-pirimidina de la fórmula Ia



5.

en la que

R_1 hasta R_4 tienen el mismo significado que en la fórmula I.

10.

Las 4-cloro-2,6-diamino-pirimidinas así obtenidas pueden utilizarse ya como producto final, o bien cambiarse el átomo de cloro de la posición 4, en un disolvente orgánico inerte, por otro átomo de halógeno, o por un radical de alcohol de C_1-C_4 o de alquiltiol de C_1-C_4 o de un éster reactivo de un alcohol o tiol de este tipo, en presencia de un agente aceptor de ácido.

15.

Puede además cambiarse el átomo de hidrógeno de la posición 5 del derivado pirimidínico, mediante tratamiento con halógeno o con un agente donador de halógeno, en presencia de un disolvente inerte, de preferencia un haloalquilo, por un átomo de halógeno.

20.

La reacción de una dicloro-amino-pirimidina con una amina de las fórmulas IIIa o IIIb se efectúa ventajosamente a temperatura elevada, que según el disolvente y la presión que se empleen puede hallarse entre 50° y 200° C. En calidad de disolventes sirven para esta reacción los disolventes inertes: alcoholes, cetonas, éteres; éteres cíclicos, etc.; se prefiere el dioxano.

25.

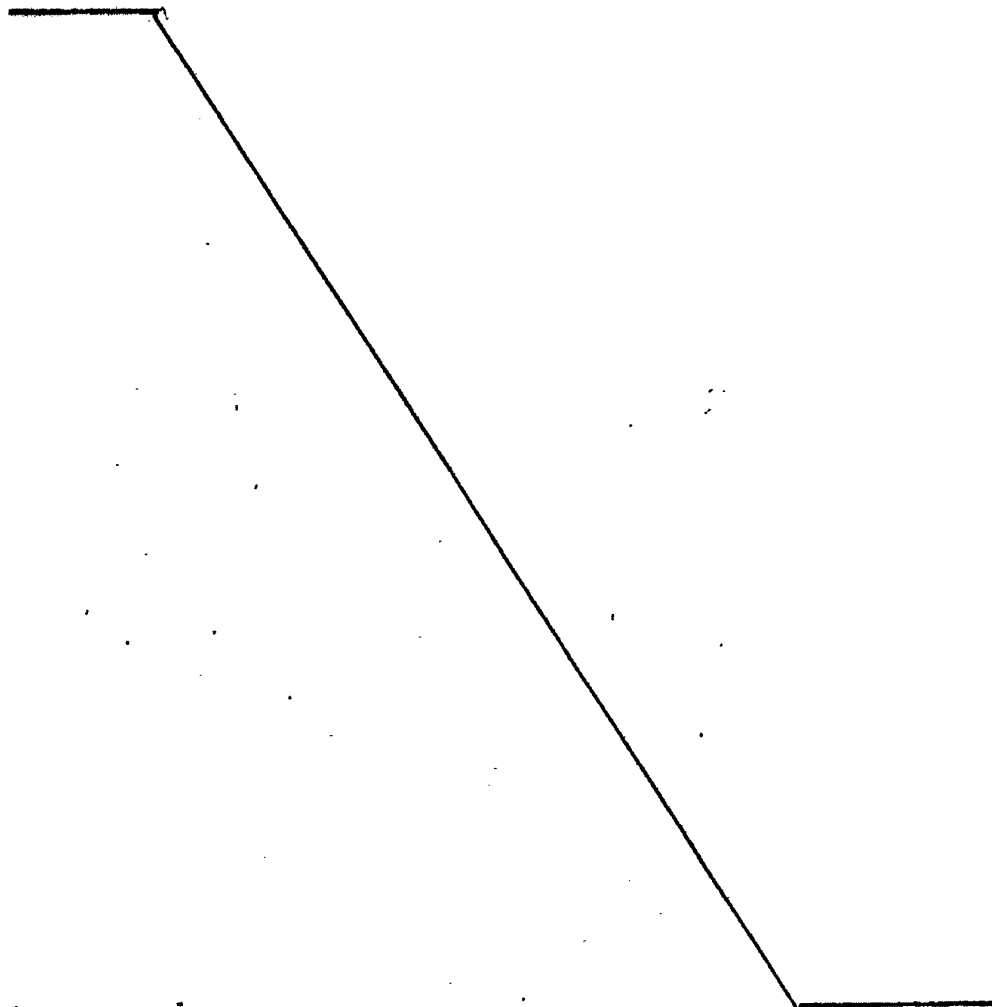
- El cambio del átomo de cloro de la posición 4 del anillo pirimidínico por otro átomo de halógeno se efectúa ventajosamente en un disolvente aprótico polar, como la dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo o un hidrocarburo halogenado, o también insustituído; mientras que el cambio por un radical de alcoxilo de C_1-C_4 o de alquiltio de C_1-C_4 puede efectuarse preferentemente en un alcohol inferior (por ejemplo, propanol), en presencia de un agente aceptor de ácido (como una base orgánica secundaria o terciaria o un hidróxido, carbonato o bicarbonato de metal alcalino o alcalinotérreo). Como intervalo de temperatura para este cambio entra en cuenta el de $0^\circ C$ hasta el punto de ebullición del disolvente.
- 5.
- 10.

- El cambio del átomo de hidrógeno en posición 5 del anillo pirimidínico por un átomo de halógeno se realiza ventajosamente a temperatura baja, entre $-20^\circ C$ y $+30^\circ C$, en un hidrocarburo inferior, eventualmente halogenado, como el tetracloruro de carbono o el cloruro de metileno.
- 15.

- Algunas de las 2,6-dicloro-4-alquil-, -alquenil- o -alquinil-amino-pirimidinas o respectivamente 4,6-dicloro-2-alquil-, -alquenil- o -alquinil-amino-pirimidinas necesarias como materias de partida son conocidas y en parte están descritas en los lugares de la literatura que se han mencionado. Otras, en particular las ciclopropilamino-dicloro-pirimidinas, deberían prepararse por reacción de 2,4,6-tricloro-pirimidina con una
- 20.
- 25.

amina correspondiente a la fórmula IIIa o IIIb. Esta reacción se desarrolla ventajosamente en un disolvente inerte (por ejemplo, tolueno), en presencia de una cantidad equimolar de un agente aceptor de ácido y a temperaturas entre -30° y $+30^{\circ}$ C.

5. Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de algunos de los derivados de pirimidina de la fórmula I conformes a este invento. En ellos, las temperaturas están expresadas en grados centígrados.



Ejemplo 1

2,4-di-ciclopropilamino-6-cloro-pirimidina

- Se deposita una solución de 151,5 g (1 mol) de 2,4,6-tricloropirimidina en 300 cc de acetonitrilo y,
5. mientras se refrigera a 20-30°, se instilan 285 g (5 moles) de ciclopropilamina. Se calienta la solución a 40° durante 5 horas y a 70° durante unas 12 horas. Luego se concentra la suspensión hasta sequedad en el evaporador giratorio y se remueve el residuo en 1500 cc de cloruro
10. de metileno y 1000 cc de agua durante 30 minutos. La porción no disuelta se separa filtrando por succión a través de un filtro de tela. Está constituida por 4,6-di-ciclopropilamino-2-cloro-pirimidina prácticamente pura. Del filtrado se separan las fases, se vuelve
15. a extraer con agua la fase orgánica, se la seca y se la concentra hasta un aceite. Este se destila en alto vacío (punto de ebullición: 149-151°/0,1 mm) y a continuación se recristaliza a partir de metanol con adición de agua. El producto, incoloro, muestra el punto de fusión de
20. 58-60°.

Ejemplo 2

2-etilamino-4-ciclopropilamino-6-cloropirimidina

- Se calienta en reflujo durante 3 horas la mezcla de 130,5 g (0,64 moles) de 4-ciclopropilamino-2,6-
25. -dicloropirimidina, 576 g (6,4 moles) de etilamina y 500

5. cc de etanol. La 6-etilamino-4-ciclopropilamino-2-cloropirimidina isómera que cristaliza con el enfriamiento es separada por filtración. Se concentra el filtrado hasta sequedad en el evaporador giratorio y se recristaliza el residuo a partir de metanol. Se obtienen así 102 g de cristales incoloros, de punto de fusión 86-88°.

Ejemplo 3

2-etilamino-4-ciclopropilamino-6-metoxi-pirimidina

10. Se calienta a 100° durante 24 horas, en tubo cerrado a la lámpara, la suspensión de 31,8 g (0,15 moles) de 2-etilamino-4-ciclopropilamino-6-cloropirimidina y 30,6 g (0,17 moles) de solución metanólica de metilato sódico al 30 %, en 100 cc de metanol. Se filtra la suspensión enfriada y se concentra el filtrado hasta sequedad. El residuo oleoso se toma en cloruro de metileno, se extrae con agua, se seca sobre sulfato sódico, se filtra y se concentra. Del aceite amarillo que queda se obtienen, después de dos recristalizaciones a partir de metanol-agua, 20 g de cristales incoloros, de punto de fusión 59-60°.

20.

Ejemplo 4

2-etilamino-4-ciclopropilamino-6-metilmercapto-pirimidina

En tubo cerrado a la lámpara se depositan en 25 g de metanol 31,8 g (0,15 moles) de 2-etilamino-4-ciclopropilamino-6-cloropirimidina y 30,6 g de solución

- metanólica de metilato sódico al 30 % (0,17 moles).
Con refrigeración, se introducen en forma gaseosa 8,6 g de metilmercaptano (0,18 moles). Se cierra el tubo y se le calienta a 100° durante 24 horas. El contenido del tubo, una vez enfriado, se concentra en el evaporador giratorio hasta obtener un aceite, se toma éste en cloruro de metileno y se extrae con agua. La solución de cloruro de metileno da, después de secada sobre sulfato sódico, filtrada y concentrada, un aceite amarillo que cristaliza lentamente. Recristalizando de metanol-agua se obtienen 27,3 g de cristales incoloros, de punto de fusión 75-76°.
- 5.
- 10.


Ejemplo 5

2-etilamino-4-ciclopropilamino-5-bromo-6-cloro-pirimidina

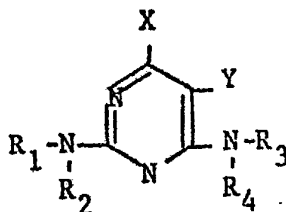
- 15.
- midina
- A una solución de 8,5 g (0,04 moles) de 2-etilamino-4-ciclopropilamino-6-cloro-pirimidina en 300 cc de cloruro de metileno se añade a gotas, refrigerando con hielo y en el curso de una hora, una solución de 6,4 g de bromo (0,04 moles) en 30 cc de cloruro de metileno. Se deja reposar la solución a la temperatura del ambiente durante una noche y luego se la trata con 150 cc de agua y se la ajusta a pH 9-10 con solución diluida de amoníaco. Se separa la fase orgánica, se la lava con agua, se la seca con sulfato de magnesio, se filtra y se concentra. El residuo de la evaporación (12 g)
- 20.
- 25.




















da, después de recristalizado de metanol-agua (1:1),
10,4 g de cristales incoloros, de punto de fusión
100-101°.

5*

De manera análoga a la de estos ejemplos se
prepararon también los derivados de pirimidina que se
consignan en la tabla que sigue. En dicha tabla, el signo
 representa el radical ciclopropílico, "F" es punto
de fusión y "Eb" es punto de ebullición.

10*



Nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	Y	Constante física
1		H		H	Cl	H	F 58-60°
2	t.C ₄ H ₉	H		H	Cl	H	F 84-86°
3	iso C ₃ H ₇	H		H	Cl	H	F 87-88°
4	CH ₃	H		H	Cl	H	F 109-110°
5	C ₂ H ₅	H		H	Cl	H	F 86-88°
6		H	C ₂ H ₅	H	Cl	H	Eb 122-125/0.001
7		H	CH ₃	H	Cl	H	F 79-80°
8		H	t.C ₄ H ₉	H	Cl	H	F 117-120°
9		H	isoC ₃ H ₇	H	Cl	H	Oel
10		H		H	Cl	Br	F 77-78°
11	C ₂ H ₅	H		H	Cl	Br	F 99-100°
12	iso C ₃ H ₇	H		H	OCH ₃	H	F 72-74°
13	CH ₃	H		H	OCH ₃	H	F 66-68°
14	C ₂ H ₅	H		H	OCH ₃	H	F 59-60°
15	t.C ₄ H ₉	H		H	OCH ₃	H	F 71-73°
16		H	C ₂ H ₅	H	OCH ₃	H	Eb 107-112/0,001
17		H	CH ₃	H	OCH ₃	H	F 55-58°

No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	Y	Const. fis ^o
18		H	t.C ₄ H ₉	H	OCH ₃	H	F · 74-76°
19		H	iso C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	Eb 110°/0.001
20	isoC ₃ H ₇	H		H	SCH ₃	H	F 77-79°
21	CH ₃	H		H	SCH ₃	H	F 107-108°
22	C ₂ H ₅	H		H	SCH ₃	H	F 75-76°
23	t.C ₄ H ₉	H		H	SCH ₃	H	Eb 160°/0.001
24		H	C ₂ H ₅	H	SCH ₃	H	Eb 133-134/0.001
25		H	CH ₃	H	SCH ₃	H	F 81-85°
26		H	t.C ₄ H ₉	H	SCH ₃	H	Eb 130-133/0.001
27		H	isoC ₃ H ₇	H	SCH ₃	H	Eb 129-132/0.001
28		H	C ₃ H ₆ OCH ₃	H	Cl	H	
29		H	-C(CH ₃) ₂ CN	H	Cl	H	
30		H	-CH ₂ -	H	Cl	H	
31		H	-C(CH ₃)H-	H	Cl	H	
32		H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	
33	-C ₃ H ₆ OCH ₃	H		H	Cl	H	
34	-C(CH ₃) ₂ CN	H		H	Cl	H	
35	-CH ₂ -	H		H	Cl	H	
36	-C(CH ₃)H	H		H	Cl	H	
37	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H	Cl	H	
38	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H	OCH ₃	H	Eb 123°/0,35
39	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H	SCH ₃	H	Eb 116°/0,01
40	-C ₃ H ₆ OCH ₃	H		H	SCH ₃	H	F 71-73°
41	-C ₃ H ₆ OCH ₃	H		H	OCH ₃	H	F 107-109°
42		H		H	Cl	Cl	F 74-75°
43		H		H	Cl	F	F 87-80°
44	C ₂ H ₅	H		H	Cl	F	F 89-90°
45		H		H	Br	H	F 82-83°
46		H		H	F	H	F 98-99°

La acción herbicida de los derivados pirimidínicos de la fórmula I se averiguó mediante los ensayos siguientes:

Ejemplo 6

5. Acción herbicida en la aplicación de las materias activas después de la brotación de las plantas (aplicación en postemergencia)

10. En un invernadero, se riegan con una emulsión acuosa de la materia activa (obtenida a partir de un concentrado al 25 %, emulgible), en dosificación de 0,5 a 4 kg de sustancia activa por hectárea, malas hierbas en el estadio de 4 a 6 hojas que se han sembrado y han crecido en macetas. Luego se mantienen las plantas a temperatura de 24° a 26° y con humedad relativa del aire de 45 a 60 %. A los 21 días del tratamiento se evalúa la prueba. La calificación se realiza según el índice de 9 notas siguiente:

15. 9 = plantas indemnes (testigos)
1 = plantas extinguidas
20. 8-2 = grados intermedios de afectación.

Composición del concentrado emulgible:

25. 25 partes de materia activa, 32,5 partes de metiletiletona, 32,5 partes de materia activa y 10 partes de una mezcla de nonilfenolpolioxietileno y dodecilsulfonato cálcico.

- La evaluación del ensayo demuestra que los compuestos n° 1 y 5 de la tabla despliegan sobre las malas hierbas excelente acción herbicida por contacto, mientras respetan las diversas plantas de cultivo, por ejemplo el maíz.
- 5.

Ejemplo 7

- Se plantó con caña de azúcar, en Febrero, una parcela experimental de 1.000 m². A los 20 días se aplicó, en un tratamiento en hileras, una mezcla que contenía 0,2 kg de 4-cloro-2,6-di-ciclopropilamino-5-pirimidina junto con materiales de vehículo y emulgentes. La mezcla se roció emulsionada con 60 litros de agua. En el momento del tratamiento, Cyperus rotundus cubría en el 100 % la superficie de terreno. Al cabo de 7 días todas las plantas de Cyperus rotundus habían perecido, mientras en la caña de azúcar no era perceptible ningún daño.
- 10.
- 15.

Dio el mismo resultado una mezcla que contenía 0,2 kg de 2-etilamino-6-cloro-4-ciclopropilamino-pirimidina.

20. La aplicación de las materias activas se efectúa preferentemente después de la brotación de las malas hierbas y las plantas de cultivo (postemergencia). Las cantidades aplicadas se hallan en la escala habitual, entre 1 y 10 kg de materia activa por hectárea.
25. La preparación de los agentes de este invento se realiza de manera ya de sí conocida por mixturación y

- molturación íntimas de las materias activas de la fórmula I con materias de vehículo y/o agentes de distribución, eventualmente con adición de antiespumantes, humectantes, dispersantes y/o disolventes inertes respecto a las materias activas. Estas pueden hallarse y emplearse en las formas de presentación siguientes:
- 5.

Formas de presentación sólidas:

- Agentes de espolvoreo, en particular agentes de esparcimiento y granulados, como granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos.
- 10.

Concentrados de materia activa dispersables en agua:

Polvos para aspersiones (povos humectables), pastas, emulsiones, concentrados emulgibles.

Formas de elaboración líquidas:

15. Soluciones.

Las concentraciones de materia activa en los agentes conformes a este invento son de 1 a 80 % en peso; eventualmente la materia activa puede hallarse durante el uso en concentraciones pequeñas, como un 0,05 a 1 %.

20. A los agentes de este invento que se han descrito pueden mezclarse otras materias biocidas u otros agentes biocidas. Así, los nuevos agentes pueden contener, además de los compuestos de la fórmula general I que se han mencionado, por ejemplo insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos,
- 25.

nematocidas u otros herbicidas, para ensanchar el espectro de acción. De preferencia se añaden también agentes anti-actínicos.

- Para la preparación de formas de empleo
5. acuosas sirven también las soluciones emulgibles; por ejemplo, soluciones de las sustancias activas en disolventes orgánicos de punto de ebullición alto, como el xileno, a los cuales se mezclan, si se desea, solubilizantes apropiados y/o emulgentes apropiados.
10. De manera semejante pueden prepararse concentrados flúidos o pastosos, mezclando las materias activas con dispersantes, disolventes orgánicos y eventualmente materias de vehículo sólidas apropiadas, en dispositivos apropiados y hasta homogeneidad; estos concentrados se diluyen luego con agua antes del uso.
15. Emulgentes y dispersantes apropiados son, por ejemplo, las sales alcalinas anionactivas de los monoésteres sulfúricos de alcoholes alifáticos de cadena larga, de ácidos sulfónicos alifático-aromáticos o de ácidos alcóxiacéticos de cadena larga; y los emulgentes y dispersantes no ionógenos de las clases del éter poliglicólico de alcoholes grasos o alquilfenoles, de los productos superiores de condensación del óxido de etileno y de los éteres poliglicólicos alifático-aromáticos,
20. así como sus mezclas con emulgentes anionactivos.
- 25.

Todas las formas de aplicación de los agentes conformes a este invento pueden contener también, si es

preciso, aditivos para aumentar la resistencia a la lluvia y a la luz. Pueden contener además aditamentos que faciliten la adhesión y por tanto la penetración en el substrato, como, por ejemplo, aceites vegetales, animales y minerales.

5.

Los agentes de espolvoreo y los de esparcimiento (estos últimos engloban también los granulados) pueden prepararse por mixturación o molturación conjunta de las materias activas con materias de vehículo sólidas usuales. Como tales entran en cuenta, por ejemplo: el

10.

talco, la tierra fósil, el caolín, la bentonita, el carbonato cálcico, el fosfato tricálcico y la arena, pero también la harina de madera, la harina de corcho y otros materiales de origen vegetal. No obstante, las substancias pueden también aplicarse a las materias de vehículo por medio de un disolvente volátil.

15.

Los polvos dispersables se obtienen por mixturación o por molturación conjunta de las materias activas con materias de vehículo sólidas, como, por ejemplo, creta, caolín, ácido silícico ultradisperso y silicatos, lo mismo que con la cantidad necesaria de humectantes y dispersantes.

20.

Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de algunas formas de presentación típicas de los agentes conformes a este invento. Las partes significan partes en peso.

25.

Granulado

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

5. 5 partes de una de las materias activas de la fórmula I,
0,25 partes de epiclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
3,50 partes de polietilenglicol y
10. 91 partes de caolín (tamaño granular: 0,3 a 0,8 mm).

Se mezcla la substancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve la mezcla en 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora en vacío.

15.

Polvos para aspersiones

Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 70 % y b) un polvo para aspersiones al 10 %, se usan los ingredientes siguientes:

20. a) 70 partes de una de las materias activas de la fórmula I,
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalín-sulfónicos-ácidos fenolsulfónicos-formaldehído,
25. 10 partes de caolín y
12 partes de creta de Champagne;

5. b) 10 partes de una de las materias activas
 de la fórmula I,
 3 partes de mezcla de las sales sódicas de
 sulfatos saturados de alcohol graso,
 5 partes de condensado de ácidos naftalinsulfó-
 nicos y formaldehído y
 82 partes de caolín.

10. Se aplica la materia activa indicada a las
 materias de vehículo correspondientes (caolín y creta) y
 a continuación se mezcla y muele. Se obtienen polvos para
 aspersiones de excelente humectabilidad y capacidad de
 cernimiento. De tales polvos para aspersiones pueden
 obtenerse por dilución con agua suspensiones de 0,1 a 8
 % de materia activa, aptas para combatir las malas hier-
15. bas en los cultivos de plantas.

Pasta

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

20. 45 partes de una de las materias activas de
 la fórmula I,
 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
 23 partes de agua.

- Se mezcla y muele íntimamente la materia activa con las materias suplementarias en aparatos apropiados para ello y se obtiene así una pasta de la que, por dilución con agua, se pueden preparar suspensiones de cualquier concentración que se desee.
- 5.

Concentrado de emulsión

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

- 10.
- 25 partes de la materia activa de la fórmula I,
 - 5 partes de una mezcla de nonilfenolpolioxi-etileno y dodecilbencensulfonato cálcico,
 - 35 partes de 3,3,5-trimetil-2-ciclohexan-1-ona
y
 - 35 partes de dimetilformamida.

- 15.
- Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración adecuada; por ejemplo, de 0,1 a 10 %. Tales emulsiones son aptas para combatir las malas hierbas en las plantaciones de cultivo.

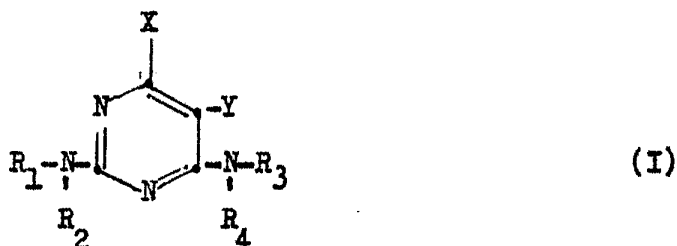
= . =

N O T A

- 20.
- Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 8836/75 depositada en fecha 7 de Julio de 1975

1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de pirimidina, de la fórmula I

5.



en la que

10. R_1 y R_3 significan, independientemente uno de otro, cada uno un radical alquílico de C_1-C_4 , que puede estar insustituido o bien substituido por halógeno, por ciano, por alquiltio de C_1-C_4 , por ciclopropilo o por fenilo; o un radical alquénílico de C_2-C_4 , alquínílico de C_2-C_4 o ciclopropílico.

15.

R_2 y R_4 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o radicales alquílico de C_1-C_4 ,

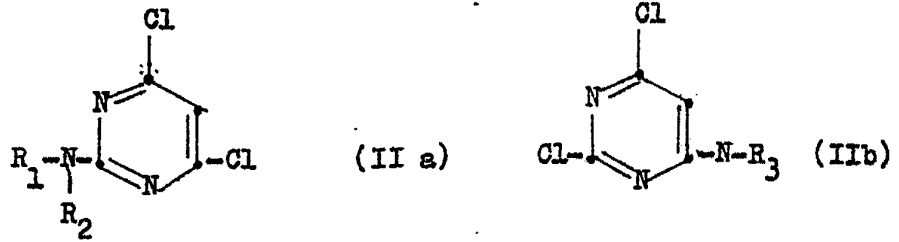
X significa halógeno, un radical alcofílico o un radical de alquiltio de C_1-C_4 e

20.

Y significa hidrógeno o halógeno, con la condición de ^{que} uno a lo menos de los substituyentes R_1 y R_3 representa el grupo ciclopropílico o ciclopropilalquílico,

25.

y sus sales de adición con ácidos inorgánicos y con ácidos orgánicos, caracterizado por hacerse reaccionar una 4,6-dicloro-2-amino-pirimidina o una 4-amino-2,6-dicloro-pirimidina correspondientes a las fórmulas IIa y IIb



5. donde

R₁ hasta R₄ tienen el mismo significado dado en la fórmula I,

en un disolvente orgánico inerte y en presencia de un agente aceptor de ácido, con una amina respectiva de las fórmulas

10. IIIa o IIIb

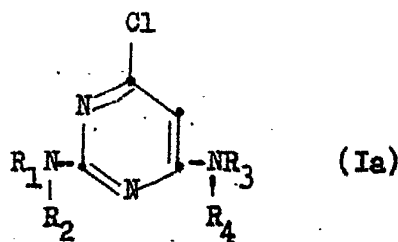


donde

15. R₁ hasta R₄ tienen el mismo significado dado en la fórmula I,

y eventualmente, en la 4-cloro-2,6-diamino-pirimidina originada, de la fórmula Ia

20.



en la que

25. R₁ hasta R₄ tienen el mismo significado dado antes, cambiarse el átomo de cloro de la posición 4, en un disolvente inerte, por otro átomo de halógeno o, en presencia de un agente aceptor de ácido, por un radical de alcohol

44 0 0 0 0

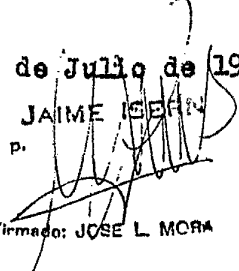
de C_1-C_4 o de alquiltio de C_1-C_4 y/o eventualmente cambiarse el átomo de hidrógeno de la posición 5, por tratamiento con halógeno o con un agente donador de halógeno y en un disolvente orgánico inerte, por un átomo de halógeno; y, si se quiere, convertirse en una sal de adición con un ácido inorgánico u orgánico el derivado pirimidínico obtenido:

2. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de pirimidina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 de Julio de 1976

p.a.

JAIME IBERN
o. p.

Firmado: JOSE L. MORA