

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(19) ES

(11) 469.498

NUMERO

469.498

(13) A1

Concedido el Registro ⁽⁸⁾ de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

FECHA DE PRESENTACION

(8) de acuerdo

PATENTE DE INVENCION

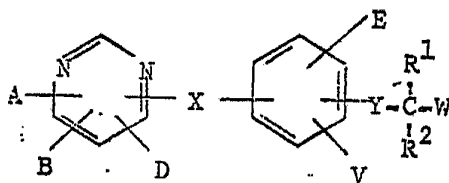
(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO PC 0012		(32) FECHA 6 de mayo de 1.977	(33) PAIS Australia
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D/A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DERIVARIA	
(64) TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para preparar nuevos ácidos (pirimidiloxi)fenoxialcanocarboxílicos. licos.			
(71) SOLICITANTE (ES) ICI AUSTRALIA LIMITED			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1 Nicholson Street, Melbourne, Victoria, Australia.			
(72) INVENTOR (ES) Alexander Serban, Richard Burrige Warner, Keith Geoffrey Watson.			
(73) TITULAR (ES)			
(74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO			

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar compuestos orgánicos que tienen actividad biológica y, más particularmente, para preparar compuestos orgánicos que tienen propiedades herbicidas.

5 Se ha encontrado que algunos ácidos (pirimidiloxi)fenoxialcanocarboxílicos nuevos y sus derivados, exhiben actividad biológica y en particular actividad herbicida.

Por consiguiente, se proporciona un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula general I:

10



15

20

y sus isómeros ópticos y sus sales, en donde A, B, D, E y V se eligen independientemente entre hidrógeno, halógeno, tiociano, amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁ a C₆, alquilo C₁ a C₆ opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno, alcoxi C₁ a C₆, alquiltio C₁ a C₆, alquenilo C₂ a C₆, cicloalquilo C₃ a C₇, carbalcoxi en donde alcoxi es un grupo alcoxi C₁ a C₆, y los grupos fenilo, fenoxi o feniltio en donde el anillo fenilo de cada grupo está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes elegidos entre halógeno, trifluormetilo, alquilo C₁ a C₆, alcoxi C₁ a C₆, nitro y ciano; R¹ y R² se eligen independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁ a C₆, alquenilo C₂ a C₆, alcoxialquilo C₂ a C₆, haloalquilo

C_1 a C_4 , acetilo y propionilo, ó R^1 y R^2 pueden formar conjuntamente un grupo metileno, etilideno, propilideno o isopropilideno; W se elige entre ciano, tiocarbamoilo, $-CO-G$ y CH_2Z en donde G se elige entre hidroxilo, mercapto, alcoxi C_1 a C_{10} opcionalmente sustituido con halógeno, hidroxilo, fenilo o alcoxi C_1 a C_6 , alquiltio C_1 a C_{10} opcionalmente sustituido por fenilo, alquenciloxi C_2 a C_{10} , alquenciloxi C_2 a C_{10} , alquenciltio C_2 a C_{10} , cicloalcoxi C_3 a C_7 opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C_1 a C_4 , los grupos fenoxi, feniltio, benciloxi y benciltio cada uno de ellos opcionalmente sustituido en el anillo fenilo con uno o dos sustituyentes elegidos entre halógeno, nitro, alquilo C_1 a C_6 y alcoxi C_1 a C_6 , el grupo OM en donde M es el catión de una base inorgánica u orgánica, y los grupos $-NR^3R^4$ y $-NR^3R^4$ en donde R^3 y R^4 se eligen independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1 a C_6 opcionalmente sustituido con halógeno, hidroxilo, carboxi o alcóxicarbonilo C_1 a C_6 , alquencilio C_2 a C_6 , cicloalquilo C_5 a C_7 , tienilmetilo, los grupos fenilo o bencilio opcionalmente sustituidos en el anillo fenilo con uno o dos sustituyentes elegidos entre halógeno, alquilo C_1 a C_6 , alcoxi C_1 a C_6 , ó R^3 y R^4 forman conjuntamente un anillo heterocíclico; y Z se elige entre halógeno, hidroxilo, mercapto, alcoxi C_1 a C_{10} opcionalmente sustituido con halógeno, hidroxilo o alcoxi C_1 a C_6 , alquiltio C_1 a C_{10} opcionalmente sustituido con halógeno, hidroxilo o alcoxi C_1 a C_6 , formilo y el grupo NR^3R^4 en donde R^3 y R^4 se definen como anteriormente; y X e Y se eligen independientemente entre oxígeno y azufre.

Los compuestos de fórmula general I en donde R^1 y R^2 no son iguales, son ópticamente activos y la presente invención incluye también los estereoisómeros individuales de tales compuestos, así como mezclas de aquellos estereoisómeros además de la mezcla racémica de estereoisómeros.

Ejemplos preferidos de A, B y D son hidrógeno, alquilo C_1 a C_6 , alcóxicarbonilo C_1 a C_6 , halógeno, ciano, alcoxi C_1 a C_6 , haloalquilo C_1 a C_6 , fenilo opcionalmente sustituido con halógeno o nitro y fenoxi opcionalmente sustituido con halógeno.

Ejemplos preferidos de E y V son hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo C_1 a C_6 y haloalquilo C_1 a C_6 .

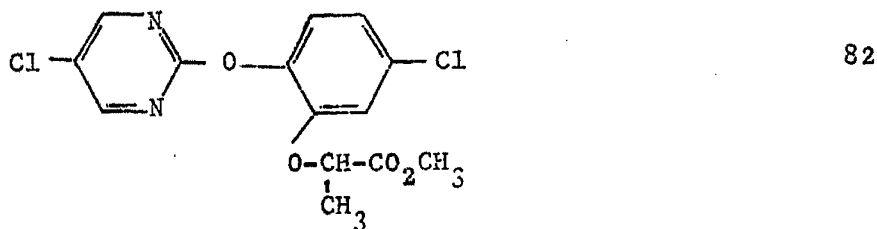
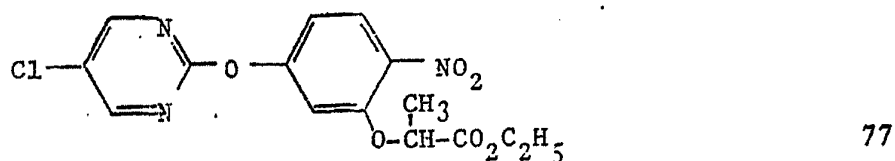
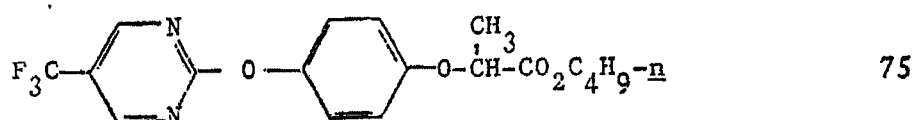
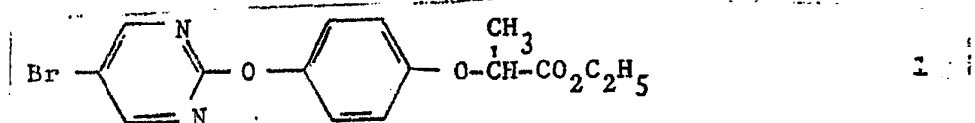
Ejemplos preferidos de R^1 es hidrógeno o alquilo C_1 a C_6 y con preferencia R^2 es hidrógeno o metilo.

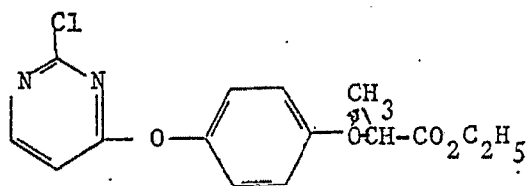
Ejemplos preferidos de W son los grupos $-C(=O)-G$; en donde G se elige entre hidróxi; alcoxi C_1 a C_{10} opcionalmente sustituido con halógeno, fenilo o alcoxi C_1 a C_6 ; alquiltio C_1 a C_{10} opcionalmente sustituido con fenilo; alqueniloxi C_2 a C_{10} ; alquiniloxi C_2 a C_{10} ; fenoxi opcionalmente sustituido con uno o dos grupos nitro; ciclohexiloxi; amino opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes elegidos entre alquilo C_1 a C_6 , fenilo tienilmetilo; morfolino; y OM en donde M es un ión de metal alcalino, un ión de metal alcalinotérreo o un ión amonio $R^5 R^6 R^7$ en donde R^5 , R^6 y R^7 se eligen independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1 a C_6 , hidroxialquilo C_1 a C_6 , fenilo y bencilo; y el grupo $-CH_2Z$ en donde Z se elige entre halógeno, hidróxi, mercapto, alcoxi C_1 a C_{10} , amino opcionalmente susti-

tuido con uno o dos sustituyentes elegidos entre alquilo C₁ a C₆ y fenilo, y morfolino. Más preferiblemente W es el grupo
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{G} \end{array}$ en donde G se elige entre hidroxilo, alcoxi C₁ a C₁₀ opcionalmente sustituido con halógeno o alcoxi C₁ a C₆, alquenoiloxi C₂ a C₁₀, alquinoxiloxi C₂ a C₁₀ y ciclohexiloxi.

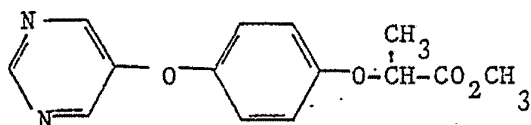
Preferiblemente, X e Y son oxígeno.

Ejemplos de los compuestos obtenidos por el procedimiento de esta invención incluyen:

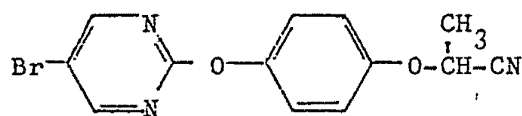




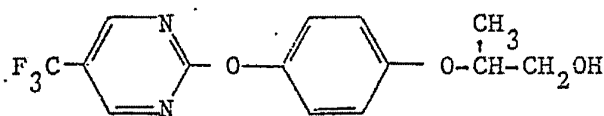
87



93

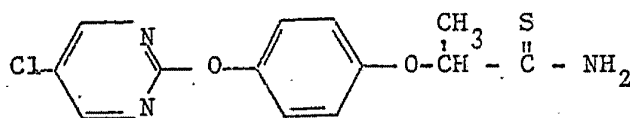


2

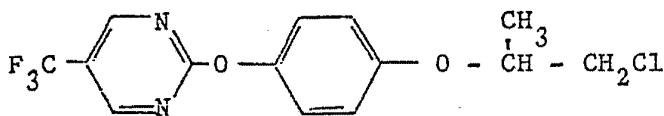


4

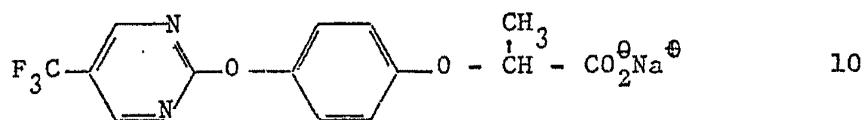
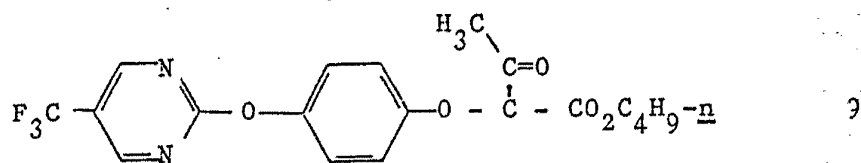
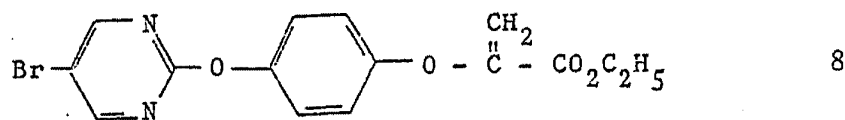
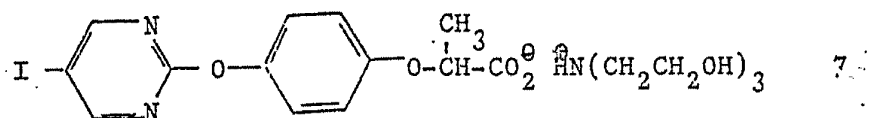
5



5

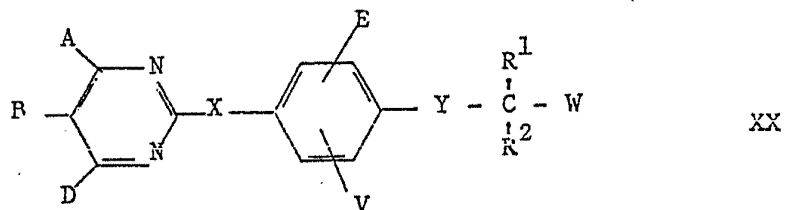


6



5 Ejemplos específicos de compuestos obtenidos por la invención son:

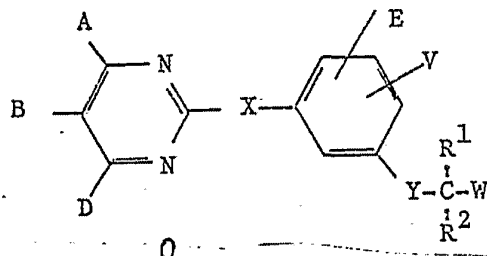
los compuestos de fórmula XX:



O
"

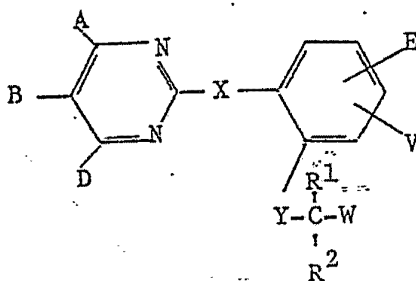
en donde W es el grupo -C-G, detallado en la Tabla 1; los

compuestos de fórmula XXI:



5 en donde W es el grupo -C-G, detallado en la Tabla 2; los com-

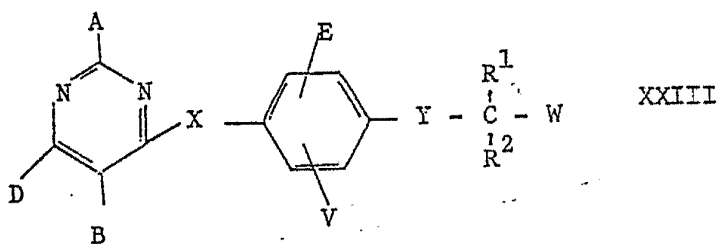
puestos de fórmula XXII:



O
"

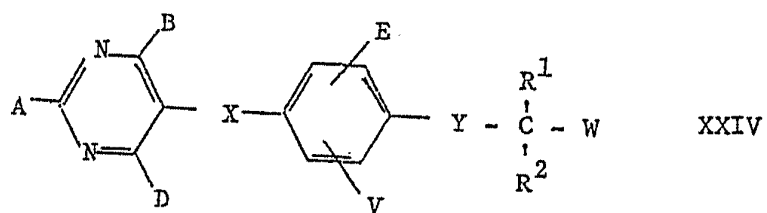
en donde W es el grupo -C-G, detallado en la Tabla 3; los com-

puestos de fórmula XXIII:



10 en donde W es el grupo -C-G, detallado en la Tabla 4; y los com-

puestos de fórmula XXIV:



O
" en donde W es el grupo -C-G, detallado en la Tabla 5.

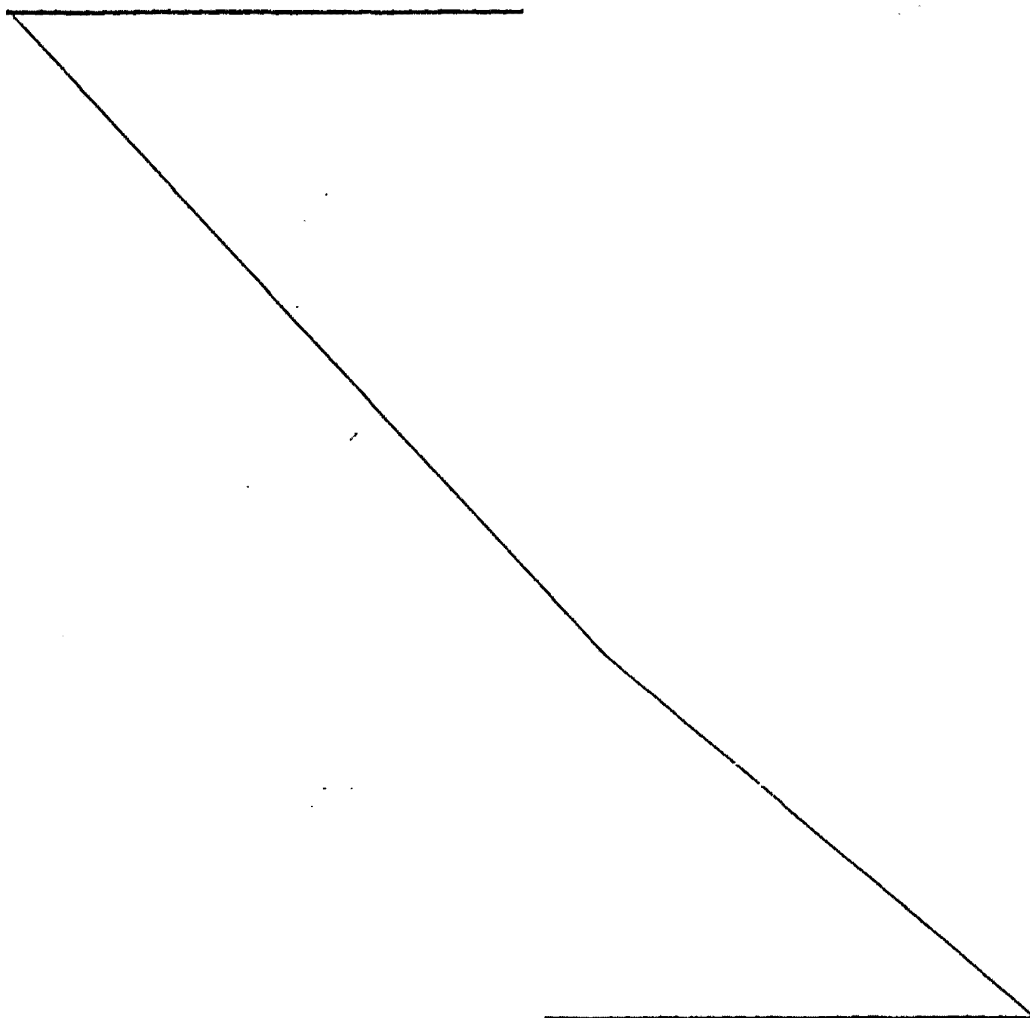
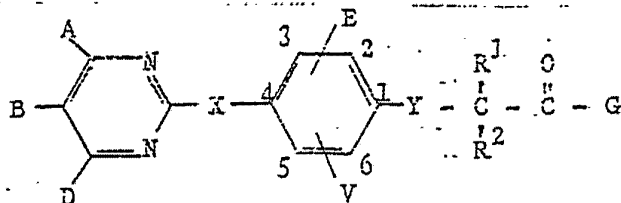


TABLA 1



Compues to No.	A	B	D	E	V	X	Y	R ¹	R ²	G
1	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
3	H	Cl	H	H	H	O	O	H	H	OC ₂ H ₅
11	H	H	H	H	H	O	O	H	H	OC ₂ H ₅
12	H	H	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
13	H	Cl	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
14	H	Cl	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
15	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
16	H	I	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
17	CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
18	CH ₃	Br	CH ₃	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
19	H	Br	H	3-t-Bu	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅

TABLA 1 (continuación)

Compuesto No.	A	B	D	E	V	X	Y	R ¹	R ²	G
20	CH ₃	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
21	H	Ph	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
22	H	CN	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
23	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
24	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅
25	H	Br	H	H	H	O	O	C ₂ H ₅	H	OC ₂ H ₅
26	H	Br	H	H	H	O	O	<u>n</u> -C ₆ H ₁₃	H	OC ₂ H ₅
27	H	Cl	H	H	H	O	O	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅
28	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OBu- <u>n</u>
29	H	CH ₃	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
30	H	CH ₃	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OH
31	CO ₂ Et	Cl	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
32	OCH ₃	Br	H	H	H	C	O	CH ₃	H	OCH ₃
33	H	Br	H	3-Cl	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
34	H	Br	H	2-Cl	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃

TABLA 1 (continuación)

Compues to No.	A	B	D	E	V	X	Y	R ¹	R ²	G
35	H	Br	H	2-Cl	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
36	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₂ CH=CH ₂
37	H	I	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
38	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₂ C=CH
39	H	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
40	H	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
41	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	N(C ₂ H ₅) ₂
42	H	Cl	H	H	H	S	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
43	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC(CCl ₃)(CH ₃) ₂
44	H	Cl	H	3-Cl	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
45	H	Cl	H	2-NO ₂	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
46	H	Cl	H	H	H	O	S	CH ₃	H	OCH ₃
47	H	Cl	H	2-Cl	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
48	H	Cl	H	3-Cl	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
49	H	F	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃

TABLA 1 (continuación)

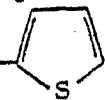

Compues to No.1	A	B	D	E	V	X	Y	R ¹	R ²	G
50	H	I	H	2-Cl	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
51	H	Cl	H	2-Cl	H	O	O	CH ₃	H	OH
52	H	C ₂ H ₅ O	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OH
53	H	Cl	H	2-CF ₃	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
54	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	NH-CH ₂ - 
55	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	-N- 
56	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	-NHPh
57	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	O-C ₆ H ₄ -NO ₂ -P
58	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₂ C ₆ H ₅
59	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	SCH ₂ -CH=CH ₂
60	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	SCH ₂ C ₆ H ₅
61	Cl	H	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
62	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OH

TABLA 1 (continuación)

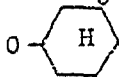
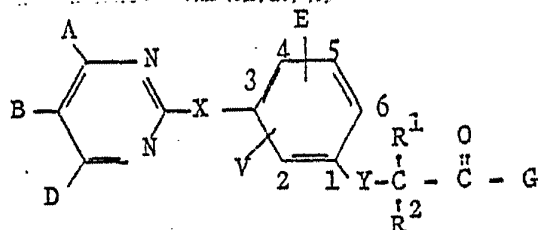
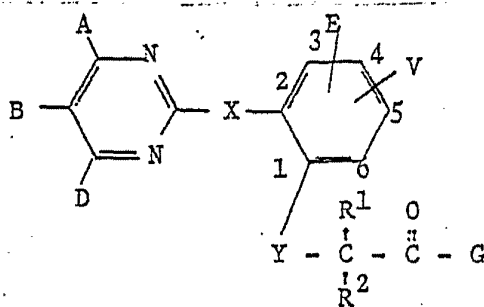
Compues to No.	A	B	D	E	V	X	Y	R ¹	R ²	G
63	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₃ H _{7-n}
64	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH(CH ₃) ₂
65	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂
66	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH(CH ₃)C ₂ H ₅
67	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₅ H _{11-n}
68	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃) ₂
69	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	
70	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
71	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₂ OCH ₃
72	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₈ H _{17-n}
73	H	CF ₃	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
74	H	CF ₃	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
75	H	CF ₃	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₄ H _{9-n}
94	H	3-ClC ₆ H ₄ -O	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃

TABLA 2



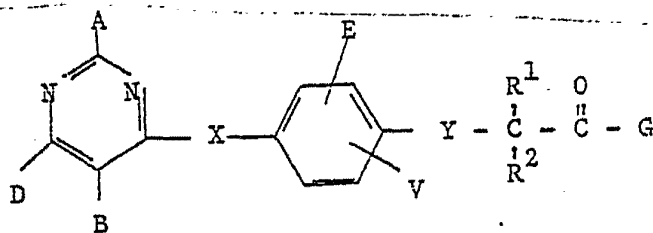
Compuesto No	A	B	D	E	V	X	Y	R ¹	R ²	G
76	H	Cl	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
77	H	Cl	H	6-NO ₂	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
78	CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
79	CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	H	H	OC ₂ H ₅

TABLA 3



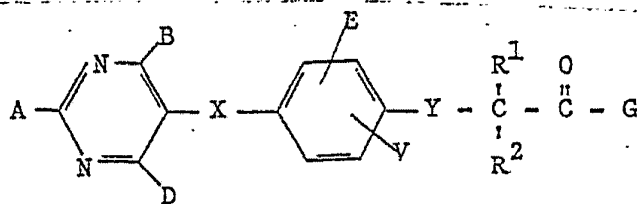
Compuesto No	A	B	D	E	V	X	Y	R ¹	R ²	G
80	H	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
81	H	Cl	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
82	H	Cl	H	5-Cl	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
83	H	Cl	H	5-C ₂ H ₅	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
84	H	Cl	H	4-Cl	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
85	H	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃

TABLA 4



Compuesto No	A	B	D	E	V	X	Y	R ¹	R ²	G
86	CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
87	Cl	H	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OC ₂ H ₅
88	H	H	Cl	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
89	H	H	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
90	Cl	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
91	N(CH ₃) ₂	Br	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃
92	Cl	H	CH ₃	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃

TABLA 5

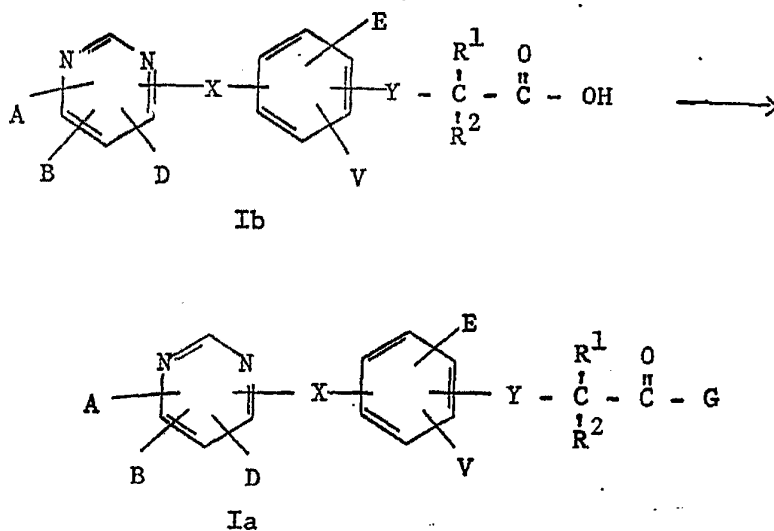


Compuesto No	A	B	D	E	V	X	Y	R ¹	R ²	G
93	H	H	H	H	H	O	O	CH ₃	H	OCH ₃

Como anteriormente se ha mencionado, la presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de los compuestos de fórmula general I.

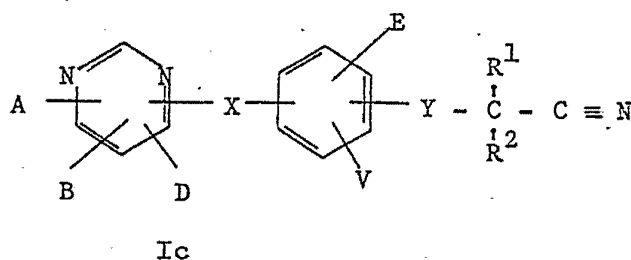
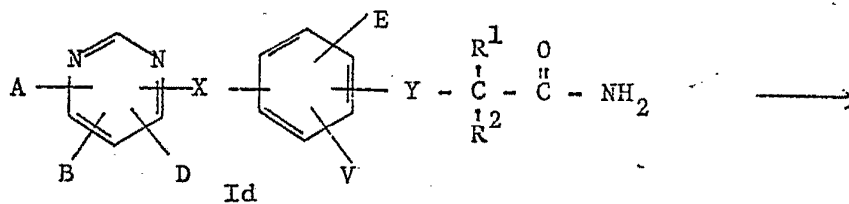
5 Los compuestos de fórmula Ia (I; $W = \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{G}$) en donde G no es hidroxilo se pueden preparar a partir del ácido de fórmula Ib (I; $W = -\text{CO}_2\text{H}$) mediante cualquiera de los métodos convencionales usados en la técnica para la conversión de un ácido carboxílico a una sal de ácido, éster de ácido, amida de ácido o hidrazida de ácido (esquema A).

10 ESQUEMA A



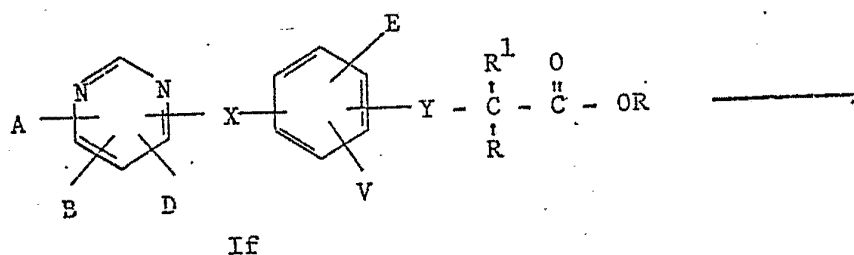
15 Los compuestos de fórmula Ic (I; $W = -\text{C}\equiv\text{N}$) se pueden preparar mediante cualquiera de los métodos convencionales conocidos en la técnica para la conversión de una amida de ácido al derivado nitrilo del ácido (esquema B).

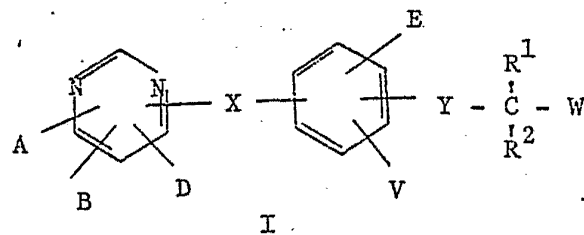
ESQUEMA B



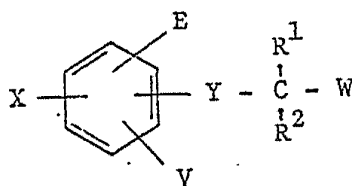
- 5 Los compuestos de fórmula Ie (I; W = -CH₂OH) se pueden preparar a partir del ácido o ésteres de ácido de fórmula If (I; W = -C-G en donde G es OH u O-alquilo) mediante cualquiera de los métodos convencionales conocidos en la técnica para la conversión de un ácido ó éster de ácido a un alcohol (por ejemplo, reducción con LiAlH₄). (Esquema C).

10 ESQUEMA C





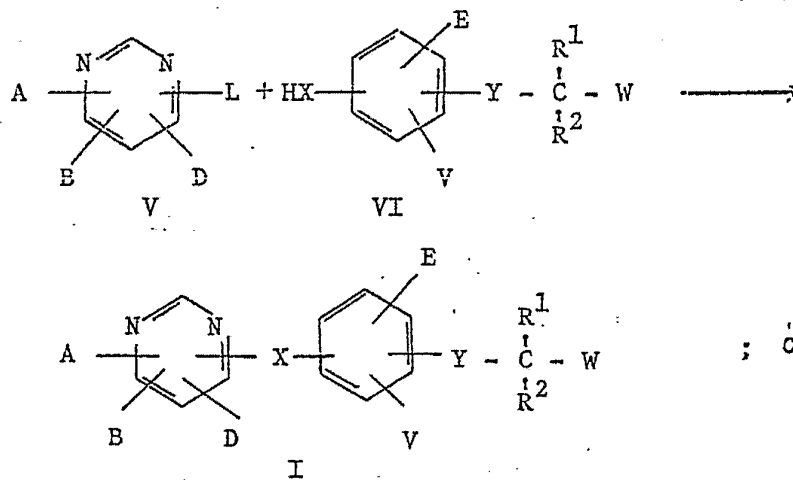
Los compuestos de la invención en donde el grupo



5 está sustituido en las posiciones 2 ó 4 del anillo pirimidilo, por ejemplo, los compuestos de fórmulas II, III, XX, XXI, XXII y XXIII, pueden prepararse por:

a) condensación de la pirimidina adecuada de fórmula V, en donde L es un buen grupo saliente (por ejemplo, alquilsulfonilo, cloro, bromo o yodo) con el fenol o tiofenol adecuado de fórmula VI, preferiblemente en presencia de un material alcalino; de acuerdo con el esquema E

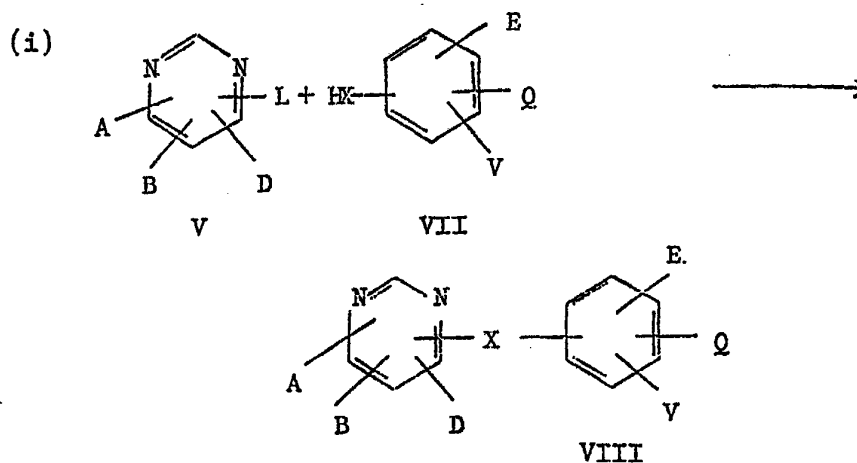
ESQUEMA E



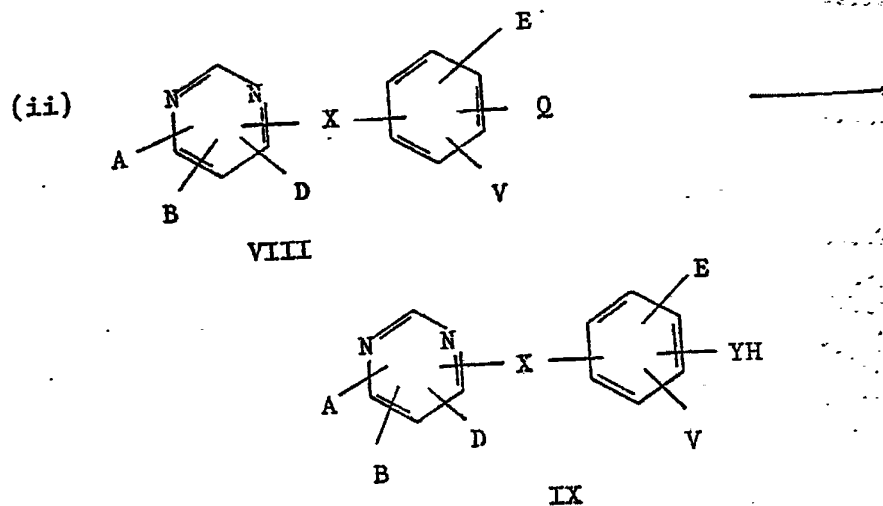
b) las siguientes etapas en secuencia:

- 5 (i) la condensación de la pirimidina adecuada de fórmula V, en donde L es un buen grupo saliente (por ejemplo, alquilsulfonilo, cloro, bromo o yodo) con el fenol o tiofenol adecuado de fórmula VII, en donde Q es hidroxilo, mercapto, alcoxi C₁ a C₆ o alquiltio C₁ a C₆, preferible-
mente en presencia de un material alcalino, para dar un compuesto de fórmula VIII en donde Q es hidroxilo, mercapto, alcoxi C₁ a C₆ o alquiltio C₁ a C₆;
- 10 (ii) la desalquilación del compuesto de fórmula VIII preparado en la etapa (i) anterior en donde Q es alcoxi C₁ a C₆ o alquiltio C₁ a C₆, para dar un producto de fórmula general IX; y
- 15 (iii) la condensación del producto de fórmula IX obtenido en la etapa (i) o etapa (ii) anterior con un compuesto de fórmula X de acuerdo con el proceso descrito en el esquema D anterior. (Las etapas (i) y (ii) se muestran en el esquema F).

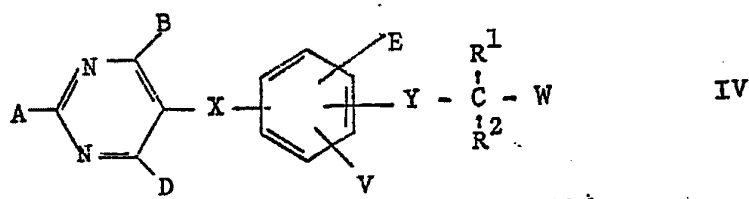
ESQUEMA F



ESQUEMA F (Continuación)



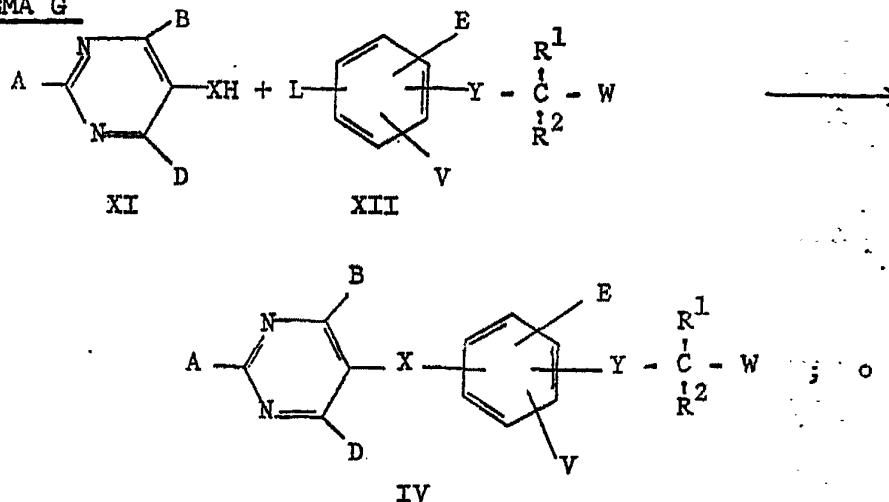
Los compuestos de fórmula general IV:



5 en donde A, B, D, E, V, W, X, Y, R¹ y R² se definen como anteriormente, pueden prepararse por:

- 10 c) la condensación de la 5-hidroxi- ó 5-mercapto-pirimidina adecuada de fórmula general XI con un benceno sustituido de fórmula general XII, en donde el sustituyente L es un
- 15 buen grupo saliente (por ejemplo, alquilsulfonilo, cloro, bromo o yodo) y se activa con respecto al desplazamiento (por ejemplo, estando en una posición orto o para con respecto a un sustituyente sustraedor de electrones), preferiblemente en presencia de un material alcalino, de acuerdo con el esquema G:

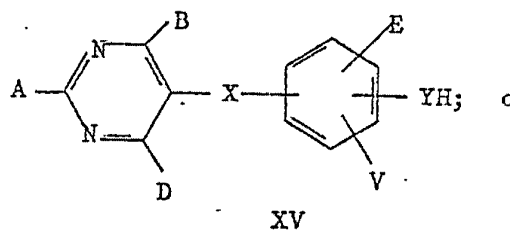
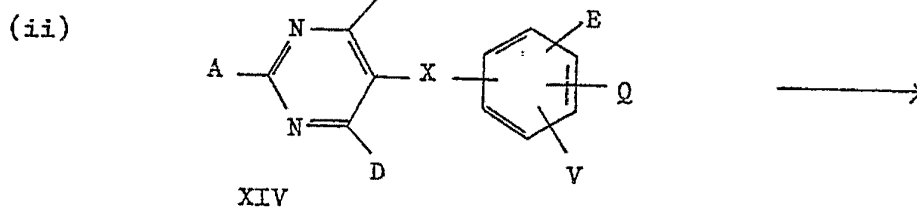
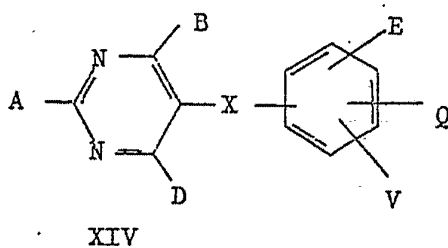
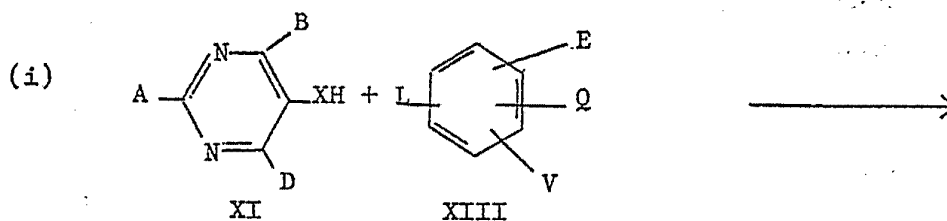
ESQUEMA G



d) las siguientes etapas en secuencia:

- 5 (i) la condensación de la 5-hidroxi- ó 5-mercapto-pirimidina adecuada de fórmula XI con un benceno sustituido de fórmula XIII, en donde el sustituyente L es un buen grupo saliente (por ejemplo, alquilsulfonilo, cloro, bromo o yodo) y se activa con respecto al desplazamiento (por ejemplo, estando en una posición orto o para con respecto a un sustituyente sustraedor de electrones), preferiblemente en presencia de un material alcalino, para dar un compuesto de fórmula XIV en donde Q es hidroxilo, mercapto, alquiltio C₁ a C₆ o alcoxi C₁ a C₆;
- 10 (ii) la desalquilación del compuesto de fórmula XIV preparado en la etapa (i) anterior en donde Q es alcoxi C₁ a C₆ o alquiltio C₁ a C₆, para dar un producto de fórmula XV;
- 15 y
- (iii) la condensación del producto de fórmula XV obtenido en la etapa (i) o etapa (ii) anteriores con un compuesto de fórmula X de acuerdo con el proceso descrito en el esquema D anterior para la condensación de un compuesto de fórmula IX con un compuesto de fórmula X (etapas (i) y
- 20 (ii) tal y como se muestran en el esquema J).

ESQUEMA J



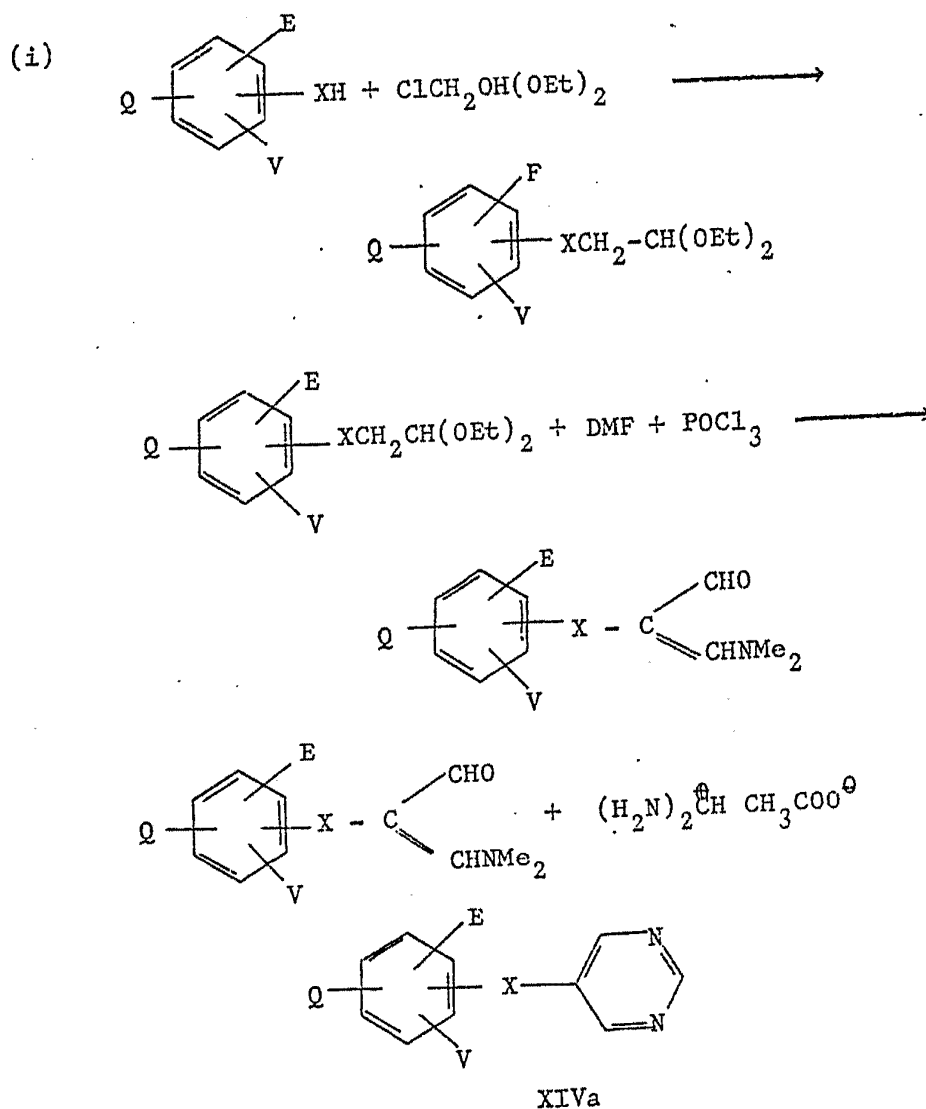
e) las siguientes etapas en secuencia:

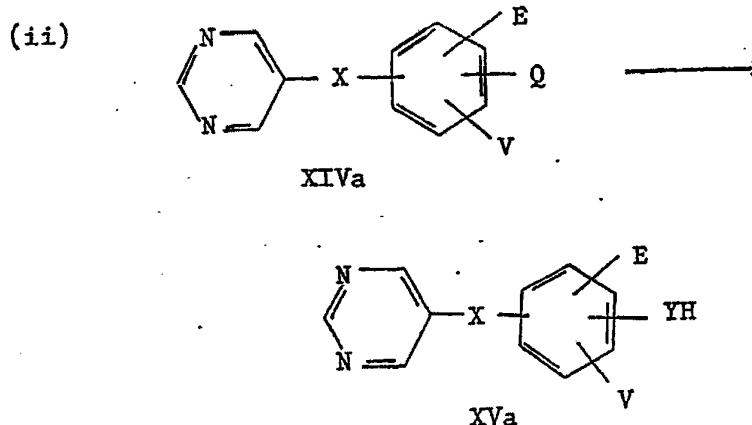
5

- (i) la síntesis de la 5-fenoxi- ó 5-feniltio-pirimidina sustituida requerida de fórmula XIVa en donde Q es alcoxi C₁ a C₆ o alquiltio C₁ a C₆;
- (ii) la desalquilación del compuesto de fórmula XIVa

para dar un fenol o tiofenol de fórmula XIVa; y
 (iii) la condensación del producto de fórmula XVa obtenido en la etapa (ii) anterior con un compuesto de fórmula X de acuerdo con el proceso descrito para el esquema D anterior en la condensación de un compuesto de fórmula IX con un compuesto de fórmula X (Etapas (i) y (ii) como se muestran en el esquema K).

ESQUEMA K





Las reacciones de condensación ilustradas en los esquemas D, E, F, G y J como anteriormente se han indicado, se efectúan preferiblemente en presencia de un material alcalino y con preferencia en presencia de un disolvente. Materiales alcalinos adecuados incluyen, por ejemplo, los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico y carbonato potásico. Disolventes adecuados incluyen cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona, y disolventes apróticos dipolares tales como, por ejemplo, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetil sulfóxido, N-metilpirrolidona, hexametilfosforamida y sulfolano.

Las condiciones de reacción requeridas para llevar a cabo las reacciones de condensación ilustradas en los esquemas D, E, F, G y J anteriormente indicados, varían de acuerdo con la naturaleza de los reactantes, material alcalino y disolvente utilizados. En general, la reacción se facilita por la aplicación de calor y normalmente es satisfactoria una temperatura de reacción del orden de 40 a 150°C y un tiempo de reacción comprendido entre 0,5 y 20 horas. Sin embargo, si se desea pue-

den usarse temperaturas de reacción mayores o inferiores y/o tiempos de reacción más cortos o más largos.

Las reacciones de desalquilación ilustradas en los esquemas F, J y K tal y como se ilustran en los párrafos b)(ii), d)(ii) y e)(ii) anteriores, pueden efectuarse utilizando diversos reactivos conocidos en la técnica. Por ejemplo, los aril-alquiléteres pueden ser disociados utilizando reactivos tales como hidrocloruro de piridina, ácido yodhídrico, ácido bromhídrico, tioetóxido sódico en dimetilformamida, p-toluenosulfonato de acetilo, yoduro sódico o potásico en ácido fórmico o acético, yoduro de litio en 2,4,6-colidina y tribromuro de boro. Los tiempos y condiciones de reacción varían ampliamente en función del agente desalquilante utilizado y del éter a disociar. Las condiciones de reacción empleadas generalmente cuando se utilizan los anteriores reactivos de "disociación de éter" son conocidas para los expertos en la materia y pueden adaptarse sin una experimentación indebida para llevar a cabo las reacciones de "disociación de éter" ilustradas en los esquemas F, J y K e ilustrados en los párrafos b)(ii), d)(ii) y e)(ii) anteriores.

Los compuestos de la invención son activos como herbicidas y, por tanto, y según otro aspecto de la invención, se proporciona un proceso para dañar seriamente o destruir plantas indeseadas, cuyo proceso comprende aplicar a las plantas, o al medio de crecimiento de las mismas, una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula I como anteriormente se ha definido.

Los compuestos de la invención poseen actividad herbicida contra diversas plantas, tanto monocotiledóneas como dicotiledóneas. Sin embargo, los compuestos de la invención

muestran selectividad en ciertas cosechas, incluyendo las cosechas cereales y en particular las cosechas de dicotiledóneas, que resultan relativamente poco afectadas por proporciones de aplicación de los compuestos de la invención que dañan severamente o son letales a otras especies de plantas.

5 Por consiguiente, y según otro aspecto de la invención, se proporciona un proceso para controlar selectivamente el crecimiento de malas hierbas en cosechas, cuyo proceso comprende aplicar a la cosecha o al medio de crecimiento de la misma, un compuesto de fórmula I, como anteriormente se ha
10 definido, en una cantidad suficiente para dañar seriamente o destruir los hierbajos, pero insuficiente para dañar sustancialmente la cosecha.

Los compuestos son eficaces cuando se aplican directamente a las plantas (aplicación de post-brote) y cuando se aplican a la tierra antes del brote de las plantas (aplicación pre-brote). Sin embargo, los compuestos son, en general, más eficaces cuando se aplican a las plantas en la modalidad de post-brote.

20 La proporción de aplicación del compuesto dependerá de diversos factores, tales como identidad de los hierbajos y de las cosechas a tratar y del compuesto particular elegido para la aplicación. Sin embargo, en general será adecuada una proporción de 0,01 a 20 kg por hectárea y preferiblemente una proporción de 0,1 a 2 kg por hectárea. Los expertos en esta materia podrán averiguar fácilmente las proporciones de aplicación
25 adecuadas mediante ensayos rutinarios normalizados.

Los compuestos 1, 14, 15, 16, 28, 67, 73, 74 y 75 de la Tabla 1 han mostrado una selectividad particularmente buena en la destrucción de hierbajos en cosechas de dicotiledó-

neas tales como girasol, algodón, soja, remolacha y cacahuete.

Los compuestos de la invención se pueden utilizar por sí mismos para inhibir el crecimiento o bien dañar seriamente o destruir plantas, pero con preferencia se emplean en forma de una composición que comprende un compuesto de la invención en mezcla con un vehículo a base de un diluyente sólido o líquido. Por tanto, y según otro aspecto, la invención proporciona composiciones inhibitoras del crecimiento de las plantas, destructoras de las plantas o productoras de daños en las plantas, que comprenden un compuesto de fórmula general I como anteriormente se ha definido y un vehículo inerte para el mismo.

Las composiciones según la invención incluyen tanto composiciones diluídas, listas para su uso inmediato, así como composiciones concentradas, que requieren la dilución antes de su empleo, normalmente con agua. Preferiblemente, las composiciones contienen de 0,01 a 90 % en peso del ingrediente activo. Las composiciones diluídas listas para su empleo contienen preferiblemente de 0,01 a 2 % de ingrediente activo, mientras que las composiciones concentradas pueden contener de 20 a 90 % de ingrediente activo, si bien se utiliza normalmente de 20 a 70 %.

Las composiciones sólidas pueden tener la forma de gránulos o de polvos de espolvoreo en donde el ingrediente activo se mezcla con un diluyente sólido finamente dividido, por ejemplo caolín, bentonita, kieselguhr, dolomita, carbonato de calcio, talco, magnesia en polvo, tierra de batán y yeso. Igualmente pueden tener la forma de polvos o granos dispersables, que comprenden un agente humectante para facilitar la dispersión del polvo o granos en líquidos. Las composiciones sólidas

das en forma de polvos pueden aplicarse como polvos foliares.

Las composiciones líquidas pueden comprender una solución o dispersión de un ingrediente activo en agua conteniendo opcionalmente un agente de superficie activa, o pueden
5 comprender una solución o dispersión de un ingrediente activo en un disolvente orgánico inmiscible en agua que se dispersa como gotas en agua.

Los agentes de superficie activa pueden ser del tipo catiónico, aniónico o no iónico. Los agentes catiónicos son,
10 por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio). Los agentes aniónicos adecuados son jabones; sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico, por ejemplo laurilsulfato de sodio; y sales de compuestos aromáticos sulfonados, por ejemplo dodecilbencenosulfonato
15 de sodio, lignosulfonato de sodio, calcio y amonio, butilnaftalenosulfonato y una mezcla de las sales sódicas de ácido diisopropil- y triisopropil-naftalenosulfónico. Agentes no iónicos adecuados son los productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes grasos tales como alcohol oleílico y alcohol cetílico, o con alquilfenoles tales como octil- o nonil-fenol u
20 octilcresol. Otros agentes no iónicos son los ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga y anhídridos de hexitol, por ejemplo monolaurato de sorbitán; los productos de condensación del éster parcial con óxido de etileno; y las lecitinas.
25

Las soluciones o dispersiones acuosas se pueden preparar disolviendo el ingrediente activo en agua o en un disolvente orgánico conteniendo opcionalmente un agente o agentes humectantes o dispersantes y añadiendo a continuación, cuando
30 se emplean disolventes orgánicos, la mezcla así obtenida a agua

conteniendo opcionalmente agentes humectantes o dispersantes. Disolventes orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, dicloruro de etileno, alcohol isopropílico, propilenglicol, alcohol de diacetona, tolueno, queroseno, metilnaftaleno, los xilenos y tricloroetileno.

Las composiciones para usarse en forma de soluciones o dispersiones acuosas se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del ingrediente activo, diluyéndose entonces el concentrado con agua antes de su empleo. Estos concentrados se requieren normalmente para soportar el almacenamiento durante largos periodos para que, después de dicho almacenamiento, sean capaces de su dilución con agua para formar preparados acuosos que permanecerán homogéneos durante un tiempo suficiente para que puedan aplicarse mediante los equipos convencionales de pulverización. Los concentrados contienen normalmente de 20 a 90%, con preferencia de 20 a 70%, en peso del o de los ingredientes activos. Las preparaciones diluídas, listas para su empleo, pueden contener diversas cantidades de los ingredientes activos, en función de la finalidad proyectada; normalmente se emplean cantidades de 0,01 a 10% y con preferencia de 0,1 a 2 %, en peso de ingrediente o ingredientes activos.

Una forma preferida de composición concentrada comprende el ingrediente activo que ha sido finamente dividido y que ha sido dispersado en agua en presencia de un agente de superficie activa y de un agente de suspensión. Agentes de suspensión adecuados son los coloides hidrófilos e incluyen, por ejemplo, polivinilpirrolidona y carboximetilcelulosa sódica, y las gomas vegetales, por ejemplo, goma de acacia y goma de tragacanto. Los agentes de suspensión preferidos son aquellos

que imparten propiedades tixotrópicas al concentrado y aumentan la viscosidad de este último. Ejemplos de agentes de suspensión preferidos incluyen silicatos minerales coloidales hidratados, tales como montmorillonita, beidellita, nontronita, 5 hectorita, saponita y saucorita. En especial se prefiere la bentonita. Otros agentes de suspensión incluyen derivados de celulosa y alcohol polivinílico.

La proporción de aplicación de los compuestos de la invención dependerá de diversos factores incluyendo, por 10 ejemplo, el compuesto elegido para utilizarse, la identidad de las plantas cuyo crecimiento ha de ser inhibido, la formulación seleccionada para usarse y de si el compuesto ha de aplicarse al follaje o para su absorción por las raíces. Como norma general, sin embargo, resulta adecuada una proporción 15 de aplicación de 0,01 a 20 kg por hectárea, pudiéndose preferir una proporción de 0,1 a 2 kg por hectárea.

Debe entenderse que las composiciones de esta invención pueden comprender, además de uno o más compuestos de la invención, uno o más compuestos que no pertenecen a esta 20 invención pero que tienen actividad biológica.

La invención se ilustra ahora, pero no se limita, por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Preparación de 2- $\sqrt{4}$ -(5-bromo-2-pirimidiloxi)fenoxi/
25 propionato de etilo (1)

a) Se calienta bajo reflujo, con agitación, durante 6 horas, 3 g de 5-bromo-2-cloropirimidina, 2,5 g de p-metoxifenol, 50 ml de metiletilcetona (secada sobre carbonato potásico anhidro) y 2,5 g de carbonato potásico anhidro. El disolvente se evapora bajo presión reducida, se trata el residuo con 30

agua y el compuesto precipitado se recoge por filtración. El producto se trata con una solución acuosa al 5 % de hidróxido sódico y la mezcla se agita durante unos 30 minutos. El sólido se recoge por filtración, se lava con agua y se recristaliza en metanol/agua para dar 3,4 g de 5-bromo-2-(4-metoxifenoxi)-pirimidina, p.f. 92°C.

b) Se disuelven 2,4 g de 5-bromo-2-(4-metoxifenoxi)pirimidina en 50 ml de cloruro de metileno y la solución se enfría a una temperatura de -70°C. A la solución agitada se añaden gota a gota 12,7 g de tribromuro de boro, manteniéndose la temperatura de la solución en -65 a -75°C. Terminada la adición, la mezcla de reacción se agita durante una hora más a una temperatura de -65 a -75°C y a continuación se deja subir la temperatura de la mezcla de reacción lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se añade cuidadosamente, en pequeñas porciones, a agua y el cloruro de metileno se retira por calentamiento de la mezcla en un baño de agua. La suspensión acuosa se enfría a una temperatura de 20°C, se recoge el sólido por filtración, se lava con agua y se recristaliza en metanol/agua para dar 2,1 g de 4-(5-bromo-2-pirimidiloxi)fenol, p.f. 178°C.

c) Se calienta bajo reflujo, con agitación, durante 8 horas, 1,45 g de 4-(5-bromo-2-pirimidiloxi)fenol, 1,1 g de 2-bromopropionato de etilo, 20 ml de metiletilcetona (secada sobre carbonato potásico anhidro) y 1 g de carbonato potásico anhidro. El disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo se trata con agua. La mezcla se extrae con cloruro de metileno, el extracto de cloruro de metileno se seca sobre sulfato sódico anhidro y el cloruro de meti-

leno se seca sobre sulfato sódico anhidro y el cloruro de metileno se retira por evaporación bajo presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice empleando cloroformo como eluyente, para dar un líquido (0,9 g) que se identifica por espectroscopía de resonancia magnética protónica y por espectrometría de masa como el compuesto esperado, 2-(4-(5-bromo-2-pirimidiloxi)fenoxi)propionato de etilo.

EJEMPLO 2

Los compuestos Nos. 3, 11, 12, 13, 14, 24, 25, 26, 27, 28, 29 y 32 de la Tabla 1 y los compuestos Nos. 76, 78 y 79 de la Tabla 2, se preparan a partir de 2-cloropirimidina, p-metoxifenol y del éster alquílico de ácido 2-bromo-alcanoico adecuados, de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 1 para la preparación del compuesto No. 1. Los compuestos se identifican por espectroscopía de resonancia magnética protónica o por espectrometría de masa ofreciéndose los detalles obtenidos en el ejemplo 21 de la Tabla 6.

EJEMPLO 3

Preparación de 2-(4-(5-cloro-2-pirimidiltio)fenoxi)propionato de etilo (42)

a) Se calientan 30 g de ácido 5-cloro-2-metiltio-4-pirimidina-carboxílico a 180-200°C hasta que funde todo el sólido y cesa el desprendimiento de dióxido de carbono (5 minutos). Se deja enfriar el residuo y a continuación se lava con varias porciones de cloroformo. Los lavados clorofórmicos se filtran para separar material insoluble oscuro y el filtrado se concentra para dar 5-cloro-2-metiltiopirimidina como un sólido cristalino de color marrón pálido (21 g, 89%), p.f. 55°C.

- b) Una solución de 19 g de 5-cloro-2-metiltiopirimidina en 45 ml de ácido acético se trata con 45 ml de peróxido de hidrógeno al 30% a 20°C. Inicialmente se forma una suspensión que se clarifica a una solución incolora después de 24 horas y a continuación la 5-cloro-2-metilsulfonilpirimidina precipita lentamente en forma de cristales grandes incoloros (15 g, 67%), p.f. 124°C, en un periodo de 5 días.
- c) Se añaden 5,8 g de carbonato potásico a una solución de 6,7 g de 5-cloro-2-metilsulfonilpirimidina y 5 g de 4-metoxifenol en 50 ml de metiletilcetona y la mezcla se agita e hierve bajo reflujo durante 3 horas. El disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo se distribuye entre cloroformo y solución acuosa al 5% de hidróxido sódico. Los extractos cloroformicos se secan sobre sulfato de magnesio y se evapora bajo presión reducida para dar 8,5 g de 5-cloro-2-(4-metoxifeniltio)pirimidina en forma de un sólido incoloro, p.f. 75°C.
- d) Se disuelven 7,5 g de 5-cloro-2-(4-metoxifeniltio)pirimidina en 60 ml de cloruro de metileno y la solución se enfría a -78°C. Se añaden gota a gota 18 g de tribromuro de boro a la solución agitada, manteniéndose la temperatura de la solución en -65 a -75°C. Terminada la adición, la mezcla de reacción se agita durante 1 hora más a -78°C y a continuación se deja subir lentamente a 20°C la temperatura de la mezcla de reacción. La reacción se enfría con 50 ml de agua, la suspensión resultante se enfría y se filtra para dar 5 g de 4-(5-cloro-2-pirimidiltio)fenol como un sólido casi incoloro.
- e) Se calienta bajo reflujo, con agitación, durante 16 horas, 2,36 g de 4-(5-cloro-2-pirimidiltio)fenol, 1,81 g de 2-bromo

propionato de etilo, 20 ml de metiletilcetona y 1,55 g de
carbonato potásico anhidro. El disolvente se retira bajo
presión reducida y el residuo se distribuye entre cloroformo
y agua. La capa de cloroformo se seca sobre sulfato de mag-
nesio y el cloroformo se retira para dar un líquido (4 g)
que se cromatografía sobre 30 g de gel de sílice con elu-
ción con cloroformo para dar un líquido casi incoloro que
se identifica por resonancia magnética protónica como
2-[4-(5-cloro-2-pirimidiltio)fenoxi]propionato de etilo.

10

EJEMPLO 4

15

Los compuestos Nos. 33 y 48 de la Tabla 1 y los com-
puestos Nos. 82 y 83 de la Tabla 3 se preparan a partir de la
2-(metilsulfonyl)pirimidina adecuada, del metoxifenol adecuado
y del éster de ácido 2-bromoalcanóico adecuado, de acuerdo con
el proceso descrito en el ejemplo 3 para la preparación del
compuesto No. 42. Los compuestos se identifican por resonancia
magnética protónica o por espectrometría de masa y los detalles
se ofrecen en el ejemplo 21 Tabla 6.

20

EJEMPLO 5

Preparación de 2-[4-(5-iodopirimidil-2-oxi)fenoxi]propionato
de etilo (16)

25

a) Se añade 1 mol de 2-bromopropionato de metilo, 1,15 moles
de p-metoxifenol y 1,15 moles de carbonato potásico anhidro
a unos 600 ml de metiletilcetona (previamente secada sobre
carbonato potásico anhidro) y la mezcla se calienta bajo
reflujo hasta que no puede detectarse ya la presencia de
2-bromopropionato de etilo por cromatografía de capa fina
(aproximadamente 7 horas).

30

El disolvente se separa por destilación bajo pre-
sión reducida, se añaden unos 200 ml de agua y el producto se

extracta en cloruro de metileno. Los extractos se secan (Na_2SO_4) y el disolvente se separa por destilación bajo presión reducida para dar un aceite naranja (93 %) que se caracteriza por su espectro RME como 2-(4-metoxifenoxi)propionato de metilo.

- 5 b) Se mezclan 33 g de 2-(4-metoxifenoxi)propionato de metilo, 165 g de ácido bromhídrico al 48 % y 165 g de ácido acético glacial y se calienta la mezcla bajo reflujo hasta que no puede detectarse ningún éster por cromatografía de capa fina (3 horas aproximadamente). El volúmen de la mezcla se reduce a un tercio por destilación bajo presión reducida y la mezcla se vierte en unos 300-400 gramos de hielo y se diluye a 600 ml con agua y se enfría con agitación a una temperatura de unos 10°C. Después de agitar durante 30 minutos, el producto se recoge por filtración para dar 13,3 g de un polvo de color grisáceo, p.f. 145°C. El filtrado se evapora hasta sequedad, el residuo se lava con cloruro de metileno caliente y se recristaliza en agua para dar 9,4 g más de ácido 2-(4-hidroxifenoxi)propiónico. Rendimiento total 71%.
- 10
- 15
- 20 c) A 40 ml de dicloruro de etileno se añaden 9 g de ácido 2-(4-hidroxifenoxi)propiónico, 15 ml de etanol y 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado y la mezcla se calienta bajo reflujo durante la noche. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y la capa de dicloruro de etileno se separa y lava dos veces con agua y dos veces con bicarbonato sódico acuoso al 2 %. La fracción orgánica se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se separa por destilación bajo presión reducida para dar el producto, 2-(4-hidroxifenoxi)propionato de etilo.
- 25
- 30 d) Una suspensión de 40 g de 2-amino-5-yodopirimidina en 150 ml de ácido clorhídrico concentrado se trata gota a gota, a una temperatura de 25-30°C, con una solución de 40 g de nitrato

sódico en 70 ml de agua. La mezcla de reacción se agita a una temperatura de 25-30°C durante 2 horas más y se neutraliza luego por adición de hidróxido sódico acuoso al 20%, manteniéndose la temperatura de la mezcla de reacción en
5 10-20°C durante la neutralización, por refrigeración externa. La mezcla de reacción neutralizada se filtra para separar los sólidos y los sólidos se lavan varias veces con cloroformo. El filtrado se extracta con cloroformo y los lavados cloro-
10 fómicos y extractos combinados se secan, separándose el cloroformo por destilación bajo presión reducida, para dar 2-cloro-5-yodopirimidina en bruto como un sólido de color marrón pálido (12 g, 28%) con p.f. 125°C. (p.f. de referencia 129-130°C J. Chem. Soc. (C), 1971, 1889).

e) Se calienta bajo reflujo, durante un periodo de 18 horas,
15 una mezcla de 1,5 g de 2-cloro-5-yodopirimidina, 1,3 g de 2-(4-hidroxifenoxi)propionato de etilo, 1 g de carbonato potásico y 25 ml de metiletilcetona.

El disolvente se separa por destilación bajo presión reducida y el residuo se distribuye entre agua y cloroformo.
20 La capa de cloroformo se seca y el cloroformo se elimina por destilación bajo presión reducida para dar 2,7 g de un aceite de color oscuro. El producto se cromatografía sobre 80 g de gel de sílice, empleando cloroformo como eluyente, para dar un
25 aceite incoloro que se identifica por su espectro r.m.p. como 2-[4-(5-iodopirimidil-2-oxi)fenoxi]/propionato de etilo.

EJEMPLO 6

Los compuestos Nos. 17, 28, 20, 21 y 22 de la Tabla 1 se preparan a partir de la adecuada 2-cloropirimidina y 2-(4-hidroxifenoxi)propionato de etilo, de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 5e) para la preparación del compuesto No. 16.
30

Los compuestos 15, 37, 49 y 50 de la Tabla 1 se preparan a partir de 2-cloropirimidina y 2-(4-hidroxifenoxi)-propionato de metilo, esencialmente de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 5e) para la preparación del compuesto No. 16.

Los compuestos Nos. 86 y 87 de la Tabla 4 se preparan a partir de 4-cloropirimidina y 2-(4-hidroxifenoxi)propionato de etilo, de acuerdo esencialmente con el proceso descrito en el ejemplo 5e) para la preparación del compuesto No. 16.

Los compuestos Nos. 88, 89, 90 y 92 de la Tabla 4 se preparan a partir de 4-cloropirimidina y 2-(4-hidroxifenoxi)-propionato de metilo, de acuerdo esencialmente con el proceso descrito en el ejemplo 5e) para la preparación del compuesto No. 16.

Los compuestos se identifican por espectroscopía RMP o por espectrometría de masa, ofreciéndose los detalles en el ejemplo 21 Tabla 6.

EJEMPLO 7

Preparación de 2- $\sqrt{2}$ -(5-cloro-2-pirimidiloxi)-4-clorofenoxi/-propionato de metilo (84)

Se calienta y agita durante 4 horas, 1,52 g de carbonato potásico anhidro, 1,93 g de 5-cloro-2-metilsulfonilpirimidina, 2,31 g de éster metílico de ácido 2-(4-cloro-2-hidroxifenoxi)propiónico y 20 ml de metiletilcetona. La mezcla se diluye con agua y se extracta con cloroformo. Los extractos clorofórmicos se secan sobre sulfato de magnesio y el disolvente se elimina para dar un aceite de color marrón pálido que se cromatografía sobre 40 g de gel de sílice eluyendo con cloroformo. El 2- $\sqrt{2}$ -(5-cloro-2-pirimidiloxi)-4-clorofenoxi/propionato de metilo puro se obtiene como un aceite incoloro y se caracteriza

por su espectro r.m.p.

EJEMPLO 8

5 Los compuestos Nos. 23, 34, 39, 40, 46, 47, 61 y 94 de la Tabla 1 se preparan a partir de 2-(metilsulfonil)pirimidina y de 2-(4-hidroxifenoxi)propionato de metilo de acuerdo esencialmente con el proceso descrito en el ejemplo 7 para la preparación del compuesto No. 84.

10 El compuesto No. 52 de la Tabla 1 se prepara a partir de 5-etoxi-2-(metilsulfonil)pirimidina y ácido 2-(4-hidroxifenoxi)propiónico, de acuerdo esencialmente con el proceso descrito en el ejemplo 7 para la preparación del compuesto No. 84.

15 Los compuestos Nos. 31 y 35 de la Tabla 1 se preparan a partir de 2-(metilsulfonil)pirimidina y de 2-(4-hidroxifenoxi)propionato de etilo de acuerdo esencialmente con el procedimiento del ejemplo 7 para la preparación del compuesto No. 84.

Los compuestos Nos. 80, 81 y 85 de la Tabla 3 se preparan a partir de 2-(metilsulfonil)pirimidina y de 2-(2-hidroxifenoxi)propionato de metilo de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 7 para preparar el compuesto No. 84.

20 Los compuestos se caracterizaron por su espectroscopía r.m.p. o espectrometría de masa y los detalles se ofrecen en el ejemplo 21, Tabla 6.

EJEMPLO 9

25 Preparación de ácido 2-√4-(5-bromopirimidil-2-oxi)fenoxi/propiónico (62)

30 Se disuelven 1,77 g de 2-√4-(5-bromopirimidil-2-oxi)fenoxi/propionato de metilo en 40 ml de isopropanol y se trata con agitación con una solución de hidróxido sódico (20 ml de solución conteniendo 1 g por 100 ml) por adición gota a gota a 20°C. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas y media

antes de evaporar los disolventes bajo presión reducida a 30°C. El residuo se diluye con 100 ml de agua, se acidifica con ácido clorhídrico 2M justamente hasta el punto ácido. La mezcla se extrae luego con éter (2 x 150 ml), se seca la capa etérea sobre sulfato de magnesio y se concentra para dar 1,7 g de ácido 2-4-(5-bromopirimidil-2-oxi)fenoxi/propiónico en bruto.

EJEMPLO 10

Los compuestos Nos. 30 y 51 se preparan a partir de los compuestos 29 y 47 por hidrólisis de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 9 para la síntesis del compuesto No. 62. Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopía r.m.p. ofreciéndose los detalles en el ejemplo 21, Tabla 6.

EJEMPLO 11

Preparación de 2-4-(5-bromopirimidil-2-oxi)fenoxi/propionato de alilo (36)

Se disuelven 100 mg de ácido 2-4-(5-bromopirimidil-2-oxi)fenoxi/propiónico en 2 ml de cloruro de tionilo y se agita y calienta a reflujo durante 2 horas. El cloruro de tionilo se separa bajo presión reducida, el residuo es azeotropado con tolueno y este residuo se disuelve en 5 ml de tolueno y se trata con 100 mg de carbonato potásico anhidro y 100 mg de alcohol alílico. La mezcla de reacción se agita a 20°C durante 1 hora, se filtra, se lava el residuo con tolueno y el tolueno se evapora bajo presión reducida para dar 2-4-(5-bromopirimidil-2-oxi)-fenoxi/propionato de alilo como un aceite incoloro.

EJEMPLO 12

Los compuestos Nos. 38, 43, 57, 58, 59, 60, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71 y 72, todos los ésteres del compuesto No. 62, se preparan de acuerdo con el proceso descrito en el proceso 11 para la síntesis del éster, compuesto No. 36.

Los compuestos Nos. 41, 54, 55 y 56, todos los ésteres del compuesto 62, se preparan por reacción de cloruro de 2-[4-(5-bromopirimidil-2-oxi)fenoxi]propionilo con la amina adecuada, de acuerdo esencialmente con el proceso descrito en el ejemplo 11 para la síntesis del éster, compuesto No. 36.

Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopía r.m.p. o espectrometría de masa.

EJEMPLO 13

Preparación de 2-[3-t-butil-4-(5-bromopirimidil-2-oxi)fenoxi]-propionato de etilo (19)

- a) Se agita y calienta conjuntamente, bajo reflujo, durante 8 horas, 2 g de t-butilhidroquinona, 2 g de 2-bromopropionato de etilo, 2 g de carbonato potásico anhidro y 50 ml de metiletilcetona. La mezcla de reacción se diluye con 100 ml de agua y se extracta con cloroformo. Los extractos clorofórmicos se lavan varias veces con agua, se seca luego sobre sulfato de magnesio y el cloroformo se separa para dar un aceite de color marrón pálido que se cromatografía sobre 40 g de gel de sílice eluyendo con cloroformo. Se obtiene 2-(3-t-butil-4-hidroxi)propionato de etilo como un aceite incoloro identificado por espectroscopía r.m.p.
- b) Se añaden 0,7 g de carbonato potásico anhidro a una solución de 0,9 g de 5-bromo-2-cloropirimidina y 1,3 g de 2-(3-t-butil-4-hidroxifenoxi)propionato de etilo en 5 ml de metiletilcetona y la mezcla se agita y calienta bajo reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se diluye con agua y se extracta con cloroformo y los extractos clorofórmicos se secan sobre sulfato de magnesio, se concentra y se cromatografía sobre 40 g de gel de sílice para dar 2-[3-t-butil-4-(5-bromopirimidil-2-oxi)fenoxi]propionato de etilo puro.

EJEMPLO 14

Preparación de 2- $\sqrt{2}$ -nitro-4-(5-cloropirimidil-2-oxi)-fenoxi/ $\sqrt{7}$ -propionato de etilo (45)

- 5 a) Una solución de 1,4 g de 4-(5-cloro-2-pirimidiloxi)fenol en 20 ml de ácido acético se trata con 0,5 g de ácido nítrico fumante a 25°C. Después de 4 horas, la mezcla se vierte en agua y se extracta con cloroformo (2 x 100 ml). Los extractos clorofórmicos se secan sobre sulfato de magnesio y se evaporan a un sólido amarillo que se cromatografía sobre 40 g de gel de sílice. La elución con cloroformo proporciona 0,9 g de 4-(5-cloro-2-pirimidiloxi)-2-nitrofenol en forma de cristales de color amarillo pálido.
- 10
- b) Una mezcla de 0,9 g de 4-(5-cloro-2-pirimidiloxi)-2-nitrofenol, 0,7 g de 2-bromopropionato de etilo y 0,5 g de carbonato potásico en 30 ml de metiletilcetona, se agita y calienta bajo reflujo durante 16 horas. El disolvente se elimina bajo presión reducida y el residuo se distribuye entre cloroformo y agua. Los extractos clorofórmicos se secan sobre sulfato de magnesio y se evapora para dar un sólido incoloro que se recristaliza en etanol para dar 2- $\sqrt{2}$ -nitro-4-(5-cloropirimidil-2-oxi)fenoxi/ $\sqrt{7}$ propionato de etilo como agujas incoloras (0,66 g), p.f. 82°C.
- 15
- 20

EJEMPLO 15

25 Se prepara el compuesto No. 77 de la Tabla 2 por nitración de 3-(5-cloro-2-pirimidiloxi)fenol, seguido por reacción del 3-(5-cloro-2-pirimidiloxi)-6-nitrofenol así preparado con 2-bromopropionato de etilo, de acuerdo esencialmente con el proceso descrito en el ejemplo 14 para la preparación del compuesto No. 45.

EJEMPLO 16

Preparación de 2- $\sqrt{2}$ -trifluormetil-4-(5-cloropirimidil-2-oxi)-
fenoxi/propionato de etilo (53)

- 5 a) Se agita y calienta, bajo reflujo, en 30 ml de metiletiletona, durante 3 horas, 2,05 g de trifluormetilhidroquinona, 2,15 g de 5-cloro-2-metilsulfonilpirimidina y 1,75 g de carbonato potásico anhidro. La mezcla de reacción se distribuye entre agua y cloroformo, la capa de cloroformo se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora a un sólido semicristalino que se cromatografía sobre 100 gramos de gel de sílice. La elución con cloroformo proporciona inicialmente 1,4-bis-(5-cloropirimidil-2-oxi)-2-trifluormetilbenceno y luego 4-(5-cloro-pirimidil-2-oxi)-2-trifluormetilfenol (1,2 g) como producto principal.
- 10
- 15 b) Se calienta bajo reflujo, con agitación, durante 16 horas, 1,2 g de 4-(5-cloropirimidil-2-oxi)-2-trifluormetilfenol, 1,1 g de 2-bromopropionato de etilo, 20 ml de metiletiletona y 0,8 g de carbonato potásico anhidro. El disolvente se elimina bajo presión reducida y el residuo se distribuye entre cloroformo y agua. La capa de cloroformo se seca y el cloroformo se evapora para dar 1,2 g de 2- $\sqrt{2}$ -trifluormetil-4-(5-cloropirimidil-2-oxi)fenoxi/propionato de etilo como un aceite incoloro.
- 20

EJEMPLO 17

25 Preparación de 2- $\sqrt{4}$ -(5-bromo-2-dimetilaminopirimidil-4-oxi)-
fenoxi/propionato de metilo (91)

- 30 Se añaden 1,5 ml de dimetilamina acuosa al 25 % a 1,2 g de 2- $\sqrt{4}$ -(5-bromo-2-cloropirimidil-4-oxi)fenoxi/propionato de metilo en 5 ml de metanol con agitación y la suspensión se agita a 20°C durante 48 horas. La suspensión se filtra y se lava

con agua. El residuo se disuelve en acetona, se filtra para separar material insoluble y la acetona se retira para dar un sólido que se lava con metanol y se recoge por filtración. Los espectros de resonancia magnética protónica y de masa identifican al sólido (0,7 gramos), p.f. 108°C, como 2-(4-(5-bromo-2-dimetilaminopirimidil-4-oxi)fenoxi)propionato de metilo.

EJEMPLO 18

Preparación de 2-(2-(5-trifluormetilpirimidil-2-oxi)fenoxi)propionato de metilo (73)

10 a) 2-amino-5-trifluormetilpirimidina.

Se calienta en un autoclave, a 120°C, durante 8 horas, con agitación, 16,5 g de 2-amino-5-carboxipirimidina, 36 g de SF₄ y 100 g de HF. El producto se lava del autoclave con agua y se vierte sobre hielo (aproximadamente 1,5 litros) y se basifica con solución de hidróxido sódico 10 N. La mezcla se filtra y la torta del filtro se seca, se pulveriza y se extracta con éter (2 x 400 ml). Los extractos etéreos proporcionan 9 g de 2-amino-5-trifluormetilpirimidina.

20 b) 2-bromo-5-trifluormetilpirimidina.

3,6 g de la anterior 2-amino-5-trifluormetilpirimidina, dispersada en 11 ml de ácido bromhídrico acuoso al 48-50%, se trata gota a gota con 3,4 g de bromo en un periodo de 10 minutos aproximadamente, con agitación, y se mantiene a 0°C. La lechada espesa así obtenida se mantiene a 0°C durante otros 15 minutos. Se añade entonces gota a gota, a 0°C, en un periodo de 30 minutos, una solución de 3,88 g de nitrato sódico en 6 ml de agua. Terminada la adición, la mezcla se agita durante 30 minutos enfriando con un baño de hielo y a continuación durante 15 minutos a temperatura ambiente. La mezcla se vierte luego sobre unos 150 ml de hielo y se basi-

fica con hidróxido sódico 2M, extractándose la mezcla con 200 ml de éter y lavándose los extractos etéreos con agua, secándose sobre sulfato de magnesio y evaporándose para dar un aceite que solidifica tras enfriar. El sólido se extra-
5 ta con éter de petróleo (p.e. 30-40°C) dejando una goma. Los extractos de petróleo se evaporan para dar 2-bromo-5-trifluormetilpirimidina.

- c) El 2- $\sqrt{2}$ -(5-trifluormetilpirimidil-2-oxi)fenoxi]propionato de metilo, compuesto No. 73, se prepara a partir de 2-bromo-
10 5-trifluormetilpirimidina y 2-(4-hidroxifenoxi)propionato de metilo de acuerdo esencialmente con el proceso descrito en el ejemplo 5e) para la preparación del compuesto No. 16.

Los compuestos Nos. 74 y 75 se preparan también a partir de 2-bromo-5-trifluormetilpirimidina y del éster de
15 ácido 2-(4-hidroxifenoxi)propiónico adecuado por el mismo procedimiento esencialmente.

EJEMPLO 19

Preparación de 2-cloro-5-trifluormetilpirimidina

- a) Se pulverizan finamente 5 g de 2-cloro-5-metilpirimidina y
20 se disuelven en 250 ml de tetracloruro de carbono seco. La solución se trata con gas cloruro de hidrógeno seco hasta precipitar el hidrocloreto. La mezcla de reacción se calienta a reflujo y se ilumina con una lámpara ultravioleta interna mientras se burbujea cloro a través de la suspensión
25 agitada. Después de 4 horas y media, la solución se enfría y se filtra y el filtrado se concentra bajo presión reducida para dar un residuo semicristalino. El residuo se disuelve en éter y se filtra y el filtrado se concentra a un aceite incoloro que tras el reposo proporciona cristales de 2-cloro-
30 5-triclorometilpirimidina (8,9 g).

b) Se funden 18 g de trifluoruro de antimonio por calentamiento con un mechero bunsen para separar el agua residual. La fusión se enfría y se disgrega. Se añaden gota a gota 17 g de pentacloruro de antimonio al sólido agitado a 75-80°C y se continua la agitación durante 0,25 horas una vez terminada la adición. Se calientan 8,9 g de 2-cloro-5-tricloropirimidina para dar un líquido que se añade gota a gota a la suspensión anterior. La mezcla se calienta gradualmente a 165-160°C durante 0,75 horas y se deja enfriar.

La mezcla de reacción se trata cuidadosamente con 100 ml de agua, se disgrega al sólido y la suspensión se diluye a 300 ml con más agua conteniendo 100 g de ácido tartárico. La mezcla acuosa se extrae con éter dietílico (2 x 150 ml) y la capa de éter se lava con más solución de ácido tartárico (100 g en 200 ml de agua), a continuación con agua (2 x 150 ml), luego con solución saturada de bicarbonato (200 ml) y por último con agua (2 x 150 ml).

La capa de éter se seca sobre sulfato de magnesio y la solución se destila a presión atmosférica. El éter se recoge a 20-35°C y se destila entonces la 2-cloro-5-trifluormetilpirimidina a 140-144°C como un líquido incoloro que se solidifica lentamente a temperatura ambiente. La pureza e identidad de destilado se establece por cromatografía gas-líquido, por r.m.p. y por el espectro de masa.

La 2-cloro-5-trifluormetilpirimidina puede utilizarse en la preparación de (5-trifluormetilpirimidil-2-oxi)fenoxipropionatos de fórmula I de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 18c) anterior.

EJEMPLO 20

Preparación de 2-4-(pirimidil-5-oxi)fenoxi/propionato de metilo (93)

- 5 a) Se calienta con agitación, a una temperatura de 90 a 100°C, hasta obtener una solución clara, 22,4 g de pellets de hidróxido potásico y 50 g de p-metoxifenol fundido. Se añaden 120 g de dietilacetal de cloroacetaldehído en una proporción tal que se mantenga la temperatura en la gama de 90 a 100°C y, después de agitar durante 15 minutos más, se separa el agua del matrás como un azeótropo con dietilacetal de cloroacetaldehído, se separan el agua y el acetal y el acetal se devuelve a la mezcla de reacción. La destilación azeotrópica se continúa hasta que la temperatura del vapor alcanza 10 140-150°C y a continuación la mezcla de reacción se calienta bajo reflujo durante 6 horas más. Se añaden 200 ml de agua a la mezcla enfriada la cual se extrae entonces con cloroformo (2 x 200 ml). Los extractos clorofórmicos se lavan con 15 100 ml de hidróxido sódico acuoso 2N para separar fenoles sin reaccionar y la capa de cloroformo se seca sobre sulfato de magnesio y el disolvente se retira por destilación bajo presión reducida. El producto en bruto se destila bajo presión reducida para dar, como una tercera fracción, 45,6 g de 20 dietilacetal de p-metoxifenoxiacetaldehído de p.e. 180-194°C/44 mm, caracterizándose el producto por espectroscopía r.m.p.
- 25 b) Se añaden 20 ml de dimetilformamida seca gota a gota a una solución agitada de 18 ml de oxiclóruo de fósforo mantenida a una temperatura de 0°C. La mezcla de reacción se deja calentar a temperatura ambiente y se añaden con agitación 16 g de dietilacetal de p-metoxifenoxiacetaldehído. La mezcla se calienta cuidadosamente con agitación a una temperatura de 90°C y se mantiene entonces a dicha temperatura durante 6 horas. La mezcla se enfría luego y se vierte lentamente sobre 30 1 kg aproximadamente de hielo triturado y el pH de la solución

se ajusta a 10 por adición, con agitación, de carbonato potásico sólido. A la mezcla de reacción se añaden 500 ml de solución de benceno (95%)/alcohol (5%) y la mezcla total se calienta justamente hasta un valor por debajo de su punto de ebullición, durante 2 horas. La mezcla se enfría, se separa la capa orgánica y se seca y el disolvente se retira por destilación bajo presión reducida para dar un aceite de color negro. El producto se cristaliza en etanol, después del tratamiento con carbón vegetal, para dar 6,4 g de 2-(p-metoxifenoxi)-3-(dimetilamino)-acroleína que se caracteriza por espectroscopía r.m.p.

c) Se disuelven 4,1 g de sodio metálico en 90 ml de etanol absoluto y se añaden a la solución etanólica de etóxido sódico 18,4 g de acetato de formamidina y 13 g de 2-(p-metoxifenoxi)-3-(dimetilamino)acroleína. La mezcla se calienta bajo reflujo, con agitación, durante 40 horas y a continuación el disolvente se retira por destilación bajo presión reducida. El residuo se trata con 200 ml de agua y 200 ml de cloroformo, se separa la capa de cloroformo y se retira el cloroformo por destilación bajo presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice empleando cloroformo como eluyente para dar 7,7 g de 5-(p-metoxifenoxi)pirimidina como un aceite que se caracteriza por espectroscopía r.m.p.

d) Se disuelven 7,7 g de 5-(p-metoxifenoxi)pirimidina en diclorometano y la solución, mantenida a una temperatura de -70 a -78°C, se trata por adición gota a gota de 7 ml de tribromuro de boro. La solución agitada se deja calentar a temperatura ambiente y después de reposar durante la noche se lava la solución de diclorometano con una solución acuosa saturada fría de 100 ml de bicarbonato sódico. La solución de diclorometano se seca entonces, se trata con carbón vegetal y el di-

solvente se elimina por destilación bajo presión reducida. El residuo se lava con éter dietílico para dar 0,4 g de 5-(p-hidroxifenoxi)pirimidina, p.f. 158°C, que se caracteriza por espectroscopía r.m.p.

- 5 e) Una mezcla de 0,4 g de 5-(p-hidroxifenoxi)pirimidina, 0,43 g de 2-bromopropionato de metilo, 0,29 g de carbonato potásico anhidro y 20 ml de metiletilcetona, se calienta bajo reflujo con agitación, durante 4 horas. El disolvente se evapora bajo presión reducida, se trata el residuo con agua y la mezcla se extrae con cloroformo. Los extractos clorofórmicos se secan sobre sulfato sódico y el cloroformo se elimina por destilación bajo presión reducida. El residuo se purifica por cromatografía sobre gel de sílice usando cloroformo como eluyente, para dar 0,4 g de un aceite que se identifica por espectroscopía r.m.p. y espectrometría de masa como
- 10 2-[4-(pirimidil-5-oxi)fenoxi]propionato de metilo.
- 15

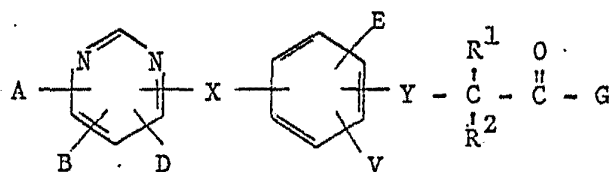
EJEMPLO 21

La mayoría de los compuestos de la invención son aceites y fueron caracterizados por espectroscopía r.m.p., pudiéndose identificar por tal medio. Por conveniencia, los

20 datos de la espectroscopía r.m.p., espectrometría de masa, puntos de fusión y puntos de ebullición, se registran en la siguiente Tabla 6, cuando sea necesario.

TABLA 6

Datos parciales de resonancia magnética protónica sobre los compuestos de fórmula:



Compuesto No.	CAMBIO QUIMICO EN δ PPM					P.f. ó P.e. δ C
	Protones Pirimidilo	Protones fenilo	Protones R ²	Protones R ¹	Protones Grupo G	
11	8.5(2H, d) 7.0(1H, d)	7.0(m)	4.6(2H, s)		4.25(2H, q) 1.25(3H, t)	
12	8.4(2H, d) 6.8(1H, d)	6.8(m)	4.5(1H, q)	1.4(3H, d)	4.0(2H, q) 1.0(3H, t)	
1	8.55(2H, s)	7.0(m)	4.75(1H, q)	1.6(3H, d)	4.25(2H, q) 1.25(3H, t)	
3	8.75(2H, s)	7.3(m)	4.8(2H, s)		4.4(2H, q) 1.4(3H, t)	
13	8.5 (2H, s)	7.0(m)	4.7(1H, q)	1.5(3H, d)	4.2(2H, q) 1.2(3H, t)	
14	8.5 (2H, s)	7.0(m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	3.8(3H, s)	

TABLA 6 (Continuación)

Compuesto No.	CAMBIO QUÍMICO EN δ PPM					P.f. ó P.e. °C
	Protones pirimidilo	Protones fenilo	Protones R ²	Protones R ¹	Protones Grupo G	
15	8.6(2H, s)	7.0(m)	4.8(1H, q)	1.6 (3H, d)	3.8(3H, s)	
16	8.7(2H, s)	7.0(m)	4.7(1H, q)	1.6(3H, d)	4.2(2H, q) 1.2(3H, t)	
17	6.9(1H, s)	7.1(m)	4.9(1H, q)	1.7(3H, d)	4.3(2H, q) 1.3(3H, t) 2.5(6H, s)	
18	-	7.1(m)	4.9(1H, q)	1.7(3H, d)	4.3(2H, q) 1.3(3H, t) 2.7(6H, s)	
86	6.4(1H, s)	7.0(m)	4.8(1H, q)	1.7(3H, d)	4.3(2H, q) 1.3(3H, t) 2.6(3H, s) 2.4(3H, s)	
20	8.5(1H, s)	7.0(m)	4.75(1H, q)	1.6(3H, d)	4.2(2H, q) 1.3(3H, t) 2.6(3H, s)	

TABLA 6 (Continuación)

Compuesto No.	CAMBIO QUIMICO EN δ PPM					P.f. ó P.e. °C
	Protones pirimidilo	Protones fenilo	Protones R ²	Protones R ¹	Protones Grupo G	
19	8.6(2H, s)	6.5-7.1(m)	4.7(1H, q)	1.6(3H, d)	4.2(3H, q) 1.3(12H, bs)	
21	8.8(2H, s)	7.1 (m)	4.7(1H, q)	1.7(3H, d)	4.2(2H, q) 1.3(3H, t) 8.5(5H, s)	91°
22						102°
87	6.8(1H, d) 8.5(1H, d)	7.1 (m)	4.9(1H, q)	1.7(3H, d)	3.9(3H, s)	90°
88	8.6(1H, s) 6.9(1H, s)	7.0 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	3.8(3H, s)	68°
23	9.2(2H, s)	7.1 (m)	4.8(1H, q)	1.7(3H, d)	4.4(2H, q) 3.8(3H, s) 1.4(3H, t)	81°
24	8.6(2H, s)	7.0 (m)	1.5(6H, s)		4.2(2H, q)	
25	8.6(2H, s)	7.0 (m)	4.5(1H, t)	1.0-2.2 (5H, m)	1.2(3H, t) 4.3(2H, q)	

TABLA 6 (Continuación)

Compuesto No.	CAMBIO QUÍMICO EN δ (ppm)					P.F. δ P.e. °C
	Protones pirimidilo	Protones fenilo	Protones R ²	Protones R ¹	Protones Grupo G	
26	8.6 (2H, s)	7.0 (m)	4.6(1H, t)	0.9-2.2 (16H, m)	4.3(2H, q)	
27	8.5(2H, s)	7.0 (m)	1.6(6H, s)		4.2(2H, q) 1.2(3H, t)	
28	8.6(2H, s)	7.0 (m)	4.8(1H, q)	1.7(3H, d)	4.2(2H, t) 0.8-1.8 (7H, m)	
29	8.4(2H, s)	7.0 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	4.2(2H, q) 2.2(3H, s) 1.2(3H, t)	
30	8.4(2H, s)	7.0 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	2.2(3H, s)	
31	8.6(1H, s)	7.0 (m)	4.7(1H, q)	1.6(3H, d)	4.5(2H, q) 4.2(2H, q) 1.4(3H, t) 1.2(3H, t)	
89	a					

TABLA 6 (Continuación)

Compuesto No.	CAMBIO QUÍMICO EN δ PPM					P.f. δ P.e. °C
	Protones pirimidilo	Protones fenilo	Protones R ¹	Protones R ²	Protones Grupo G	
90	8.7(1H, s)	7.1 (m)	4.8(1H, q)	1.7(3H, d)	3.8(3H, s)	108 ^o
91						108 ^o
32	8.3(1H, s)	7.0 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	4.0(3H, s) 3.7(3H, s)	
35	8.5(2H, s)	6.5-7.0 (3H, m)	4.7(1H, q)	1.6(3H, d)	4.3(2H, q) 1.3(3H, t)	
80	8.6(2H, s)	6.8-7.2 (3H, m)	4.7(1H, q)	1.4(3H, d)	3.7(3H, s)	
36	8.5(2H, s)	7.0 (m)		1.6(3H, d)	4.5-5.5 ^b (6H, m)	
37	8.7(2H, s)	7.0 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	3.8(3H, s)	
38	8.6(2H, s)	7.0 (m)		1.6(3H, d)	4.8-5.2 ^b (3H, m) 2.5(1H, m)	
39	8.8(2H, s)	7.1 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	7.5(4H, s) 3.8(3H, s)	118 ^o

TABLA 6 (Continuación)

Compuesto No.	CAMBIO QUIMICO EN δ PPM					P.f. ó P.e. °C
	Protones pirimidilo	Protones fenilo	Protones R ²	Protones R ¹	Protones Grupo G	
40	9.0(2H, s)	7.1 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	8.2(4H, d of d) 3.8(3H, s)	170°
77	8.6(2H, s)	6.8-8.2 (3H, m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	4.2(2H, q) 1.2(3H, t)	
41	8.7(2H, s)	7.0 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	3.3(4H, m) 1.2(6H, m)	
42	8.5(2H, s)	7.3 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	4.3(2H, q) 1.3(3H, t)	
43	8.6(2H, s)	7.0 (m)	4.6(1H, q)	1.5(9H, bs)		
81	8.5(2H, s)	6.8-7.3 (3H, m)	4.7(1H, q)	1.3 (3H, d)	3.7(3H, s)	
45						82°
46	8.6(2H, s)	7.3 (m)	3.9(1H, q)	1.5 (3H, d)	3.7(3H, s)	
82	8.5 (2H, s)	6.8-7.3 (3H, m)	4.7(1H, q)	1.4 (3H, d)	3.7(3H, s)	
49	8.5 (2H, s)	7.0 (m)	4.8(1H, q)	1.6 (3H, d)	3.7(3H, s)	

TABLA 6 (Continuación)

Compuesto No.	CAMBIO QUIMICO EN PPM					P.f. δ
	Protones pirimidilo	Protones fenilo	Protones R ²	Protones R ¹	Protones grupo G	P.e. ρ C
50	8.7(2H, s)	6.8-7.3 (3H, m)	4.7(1H, q)	1.6(3H, d)	3.8(3H, s)	
84	8.5(2H, s)	6.7-7.3 (3H, m)	4.7(1H, q)	1.4(3H, d)	3.7(3H, s)	
53	8.5(2H, s)	6.8-7.5 (3H, m)	4.8(1H, q)	1.7(3H, d)	4.2(2H, q)	
52	8.3(2H, s)	7.0 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	8.5(1H, bs) 7.1(2H, q)] ^c 1.3(3H, t)]	
85	8.9(2H, s)	6.9-7.3 (3H, m)	4.8(1H, q)	1.4(3H, d)	8.1(4H, d of d) 3.7(3H, s)	
54	8.6(2H, s)	6.8-7.3 ^d (7H, m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	4.8(2H, m)	
55	e					
56	f					
57	8.6 (2H, s)	7.1 (m)	5.1(1H, q)	1.8(3H, d)	7.8(4H, d of d)	

TABLA 6 (Continuación)

Compues- to No.	CAMBIO QUIMICO EN δ PPM					P.f. δ P.e. δ C
	Protones Pirimidilo	Protones fenilo	Protones R ²	Protones R ¹	Protones Grupo G	
58	8.6(2H, s)	7.0 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	7.4(5H, s) 5.2(2H, s)	
59	8.6(2H, s)	7.0 (m)	4.5-5.3 ^g (6H, m)	1.6(3H, d)		
60	8.6(2H, s)	7.0 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	7.3(5H, s) 4.2(2H, s)	
61	8.5(1H, d)	6.7-7.2 ^h (5H, m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	3.8(3H, s)	122 ^o
94	8.4(2H, s)	6.7-7.4 ^j (8H, m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	3.8(3H, s)	
73	8.9(2H, s)	7.0(4H, m)	4.8(1H, q)	1.7(3H, d)	3.8(3H, s)	
93	8.9(1H, s) 8.4(2H, s)	6.9 (m)	4.8(1H, q)	1.6(3H, d)	3.8(3H, s)	

TABLA 6 (Continuación)

Compues- to No.	CAMBIO QUIMICO EN δ PPM					P.e.
	Protones pirimidilo	Protones fenilo	Protones R ²	Protones R ¹	Protones Grupo G	
92						180- 200/ 0,15 mm
78						170- 200/ 0,4 mm
79						200- 215/ 0,25 mm

- a. espectro de masa m/e: 288 (M⁺), 215, 187
- b. incluye protón R²
- c. protones de grupo etoxi en el anillo pirimidilo
- d. incluye protones tienilo
- e. espectro de masa m/e: 407 (M⁺)
- f. espectro de masa m/e: 415 (M⁺)
- g. incluye protones alilo
- h. incluye un protón pirimidilo
- j. incluye protones grupo 3-Cl-C₆H₄-O-

EJEMPLO 22

Se preparan formulaciones concentradas de los compuestos de la invención añadiendo cuatro partes en peso del ingrediente activo a 96 partes en peso de "Lubrol" E una marca registrada para un producto de condensación de alquilfenol con óxido de etileno) y se moltura con bolas la mezcla para producir una suspensión estable. La suspensión concentrada se diluye luego con agua para dar una composición acuosa adecuada para utilizarse en la evaluación de la actividad herbicida de pre-brote y post-brote del compuesto.

La actividad herbicida de pre-brote de las composiciones preparadas de acuerdo con el proceso anterior, se evalúa por el siguiente procedimiento.

La semillas de la especie a ensayar se esparcen sobre la superficie de tierra de cada uno de cinco semilleros y se recubre con una tercera capa de arena. A continuación se pulveriza cada uno de cuatro semilleros con una cantidad de la composición de la invención y el semillero restante se pulveriza con un volumen equivalente de agua con fines comparativos. Los semilleros se riegan entonces ligeramente con agua con una pulverización superficial y se colocan en un invernadero para favorecer la germinación de las semillas. Transcurridas tres semanas, los semilleros se sacan del invernadero y se evalúa visualmente el efecto del tratamiento. Los resultados se ofrecen en la tabla 7.

La actividad herbicida de post-brote de las composiciones preparadas de acuerdo con el proceso anterior, se evalúa por el siguiente procedimiento.

Las semillas de la especie a ensayar se esparcen sobre la superficie de tierra de semilleros y se recubre con una capa fina de arena. Los semilleros se riegan ligeramente con agua empleando una pulverización superficial y se colocan en un invernadero durante una semana para permitir la germinación de las semillas y el crecimiento de las plantas hasta una altura de 100 a 125 mm aproximadamente. Los semilleros se sacan entonces del invernadero y se pulverizan con una composición de la invención. Con fines comparativos, por lo menos uno de los semilleros que contiene germinaciones de una semana de edad se pulveriza ligeramente con agua solamente. Después de la pulverización, los semilleros se devuelven al invernadero durante tres semanas más y se evalúa visualmente el efecto del tratamiento. Los resultados se ofrecen en la tabla 7.

En la tabla 7, los daños a las plantas se evalúan sobre una escala de 0 a 3 en donde 0 representa un daño de 0 a 25 % y 3 representa la destrucción de 90 a 100 %. Un guión (-) significa que no se llevó a cabo experimento alguno.

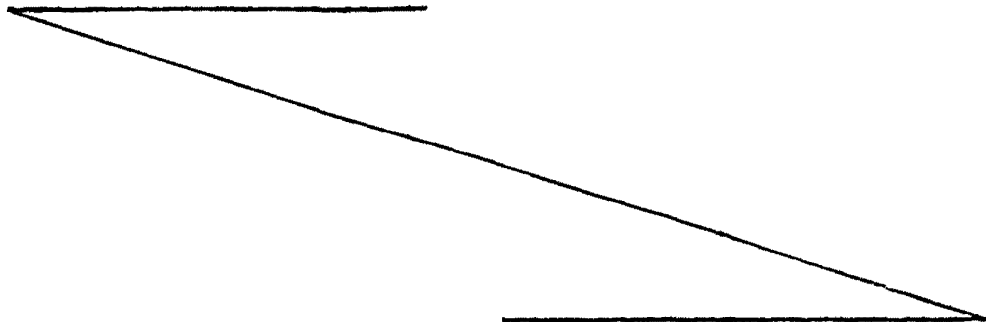


TABLA 7

Com- pues- to- No.	Aplicación pre- post- te- bro-	Proporción de aplicación kg/ha.	PLANTA DE ENSAYO							
			Wh	Ot	Rg	Jm	P	IP	Ms	Sf
1	PRE	5.0	3	3	3	3	0	0	0	1
1	PRE	1.0	2	2	3	3	0	2	0	2
1	PRE	0.5	1	2.5	3	3	0	1	0	1
1	POST	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
1	POST	1.0	2	3	3	3	0	0	2	0
1	POST	0.5	3	3	3	3	0	0	1	-
13	PRE	5.0	2	3	3	3	0	2.5	0	1
13	PRE	1.0	1	2	3	3	0	2	0	2
13	PRE	0.5	1	0	2	3	0	1	0	1
13	POST	5.0	2.5	3	3	3	0	0	0	-
13	POST	1.0	2	3	3	3	0	0	0	-
13	POST	0.5	2	2.5	3	3	0	0	0	-
14	PRE	5.0	2.5	3	3	3	0	1	1	-
14	PRE	1.0	2.5	2	3	3	0	1	0	2
14	POST	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
14	POST	1.0	2	3	3	3	0	0	0	0
14	POST	0.5	2	2	3	3	0	0	0	0

TABLA 7 (Continuación)

Com- puesto No.	Aplica- ción pre o post- brote	Proporción de aplica- ción Kg/ha	FANTA DE ENSAYO							
			Wh	Ot	Rg	Jm	P	IP	Ms	Sf
15	PRE	5.0	3	3	3	3	0	1	0	0
15	PRE	1.0	2.5	3	3	3	0	0	0	0
15	POST	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
15	POST	1.0	-	3	3	3	0	0	0	0
16	PRE	5.0	3	3	3	3	0	-	0	-
16	PRE	1.0	3	3	3	3	0	-	0	-
16	PRE	0.5	2	0	3	3	0	0	0	0
16	PRE	0.1	0.5	0	1.5	3	0	0	0	0
16	POST	5.0	3	3	3	3	0	1	0	-
16	POST	1.0	3	3	3	3	0	0	0	0
16	POST	0.5	2.5	3	3	3	-	-	-	-
16	POST	0.1	2	3	3	3	-	-	-	-
17	POST	5.0	0	0	0	0	2	0	1	0
18	POST	5.0	0	0	0	1	0	0	0	0

TABLA 7 (Continuación)

Com- puesto No.	Aplicación pre- post- brote	Proporción de aplicación kg/ha	PLANTA DE ENSAYO							
			Wh	Ot	Rg	Jm	P	IP	Ms	Sf
20	PRE	5.0	2	0	3	3	0	0	0	0
20	PRE	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	POST	5.0	2	2.5	2	3	0	0	0	0
20	POST	1.0	0	0	1	2	0	0	0	0
21	PRE	5.0	3	0	3	3	0	0	0	0
21	PRE	1.0	1	0	2	2	0	0	0	0
21	POST	5.0	3	2	2	3	0	0	0	0
21	POST	1.0	0	0	1	3	0	0	0	0
24	POST	5.0	1	0	0	3	0	0	0	0
25	PRE	5.0	2	1	3	3	0	0	2	0
25	PRE	1.0	0	0	0	2	0	0	0	0
25	POST	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
25	POST	1.0	2	2	2	3	0	0	0	0
27	POST	5.0	0	0	0	2	0	0	0	0

TABLA 7 (Continuación)

Compuesto No.	Aplicación pre-ó post- brote	Proporción de aplicación kg/ha	PANTA DE ENSAYO							
			Wh	Ot	Rg	Jm	P	IP	Ms	Sf
28	PRE	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
28	PRE	1.0	3	2	3	3	0	0	0	0
28	POST	5.0	3	3	3	3	0	0	3	0
28	POST	1.0	3	3	3	3	0	0	1	0
31	PRE	5.0	1	0	0	3	0	0	0	0
31	POST	5.0	2	0	0	3	0	0	0	0
32	PRE	5.0	1	0	0	3	0	0	0	0
32	POST	5.0	2	0	0	3	0	0	0	0
33	PRE	1.0	0	0	0	3	0	0	0	0
33	POST	1.0	2	2	1	3	0	0	0	0
34	PRE	5.0	2	2	3	3	0	0	0	0
34	PRE	1.0	0	0	1	3	0	0	0	0
34	PRE	0.5	0	0	0	3	0	0	0	0
34	POST	5.0	2	3	2	3	0	0	0	0
34	POST	1.0	2	1	2	3	0	0	0	0
34	POST	0.5	2	2	2	3	0	0	0	0

TABLA 7 (continuación)

Com- pues- to No.	Aplicación pre- post- te	Proporción de aplicación Kg/ha	PLANTA DE ENSAYO							
			Wh	Ot	Rg	Jm	P	IP	Ms	Sf
35	PRE	5.0	2	3	3	3	0	0	0	0
35	PRE	1.0	2	0	3	3	0	0	0	0
35	POST	5.0	2	2	3	3	0	0	0	0
35	POST	1.0	1	1	2	3	0	0	0	0
36	PRE	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
36	PRE	1.0	3	3	3	3	0	0	0	0
36	POST	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
36	POST	1.0	2	3	3	3	0	0	0	0
37	PRE	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
37	PRE	1.0	3	3	3	3	0	0	0	0
37	POST	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
37	POST	1.0	2	3	3	3	0	0	0	0
38	PRE	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
38	PRE	1.0	3	3	3	3	0	0	0	0
38	POST	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
38	POST	1.0	3	3	3	3	0	0	0	0

TABLA 7 (Continuación)

Com- pues- to No.	Aplicación pre- post- bro- te	Proporción de aplicación kg/ha	PLANTA DE ENSAYO							
			Wh	Ot	Rg	Jm	P	IP	Ms	Sf
41	PRE	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
41	PRE	1.0	2	2	3	3	0	0	0	0
41	POST	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
41	POST	1.0	3	2	3	3	0	0	0	0
42	PRE	5.0	3	2	3	3	0	0	0	0
42	PRE	1.0	3	2	3	3	0	0	0	0
42	POST	5.0	2	2	3	3	0	0	0	0
42	POST	1.0	2	1	3	3	0	0	0	0
43	PRE	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
43	PRE	1.0	2	2	3	3	0	0	0	0
43	POST	5.0	3	3	3	3	0	0	0	0
43	POST	1.0	3	3	3	3	0	0	0	0
76	PRE	5.0	0	0	0	1	0	3	3	0
76	PRE	1.0	0	0	0	0	0	1	2	-
76	POST	5.0	1	1	1	1	0	0	0	-
76	POST	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0
77	PRE	5.0	3	2	3	3	0	0	0	0
77	PRE	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0
77	POST	5.0	3	2	3	3	0	0	0	0
77	POST	1.0	1	1	1	3	0	0	0	0
82	PRE	5.0	0	0	0	1	0	0	0	0
82	POST	5.0	2	0	2	3	2	2	3	3

Los nombres de las plantas de ensayo son:

Wh	trigo	P	guisantes
Ot	arena silvestre	IP	ipomea
Rg	raigrás	Ms	mostaza
Jm	mijo japonés	Sf	girasol

EJEMPLO 23

Los compuestos se formulan para su ensayo, por
mezcla de una cantidad adecuada con 5 ml de una emulsión pre-
parada por dilución de 160 ml de una solución que contiene
5 21,8 g por litro de "Span" 80 y 78,2 g por litro de "Twaen" 20
en metilciclohexanona a 500 ml con agua. "Span" 80 es una
marca registrada para un agente de superficie activa que com-
prende monolaurato de sorbitan. "Twaen" 20 es una marca regis-
trada para un agente de superficie activa que comprende un
10 condensado de monolaurato de sorbitan con 20 proporciones
molares de óxido de etileno. Cada 5 ml de emulsión conteniendo
un compuesto de ensayo, se diluye luego a 40 ml con agua y se
pulveriza sobre plantas juvenes en tiestos (ensayo de post-
brote) de la especie indicada en la tabla 8 siguiente. El daño
15 a las plantas de ensayo se evalua después de 14 días en una
escala de 0 a 5, en donde 0 representa un daño de 0 a 20% y
5 representa la destrucción completa. En un ensayo para la
actividad herbicida de pre-brote, se siembran semillas de las
plantas de ensayo en una hendidura superficial formada en la
20 superficie de tierra de semilleros de fibra. La superficie se
nivela entonces y se pulveriza, esparciéndose entonces tierra
fresca finamente sobre la superficie pulverizada. La evaluación
de los daños herbicidas se efectua después de 21 días usando
la misma escala de 0 a 5 como en el ensayo de post-brote. En
25 ambos casos, el grado de daños herbicidas se evalua por com-
paración con plantas de control sin tratar. Los resultados se
ofrecen en la siguiente tabla 8. Un guión (-) significa que
no se llevó a cabo ningún experimento.

TABLA 8

Com- puesto No.	Proporción de aplica- ción(kg/m ²)	PLANTAS DE ENSAYO																								
		Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xa	Ab	Cv	Ot	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn	
1	POST	0.1	1	0	0	2	3	2	2	1	0	1	0	1	0	0	0	2	4	0	4	4	4	2	0	
1	PRE	0.4	1	0	0	1	2	0	1	0	0	2	-	0	0	0	2	-	0	-	0	5	5	3	1	0
1	POST	0.4	0	1	0	2	5	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	3	4	0	5	4	4	3	0	
1	PRE	0.5	0	0	0	0	4	4	5	-	3	0	5	0	0	0	1	-	4	5	2	4	5	4	0	
1	POST	0.5	0	0	0	0	5	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4	1	4	4	5	3	0	
1	PRE	1.5	0	0	0	0	5	5	5	-	1	2	5	1	0	0	-	5	5	3	5	5	4	5	0	
1	POST	1.5	1	0	0	0	5	4	2	0	0	0	0	1	0	0	-	4	4	1	5	5	5	3	0	
13	PRE	0.1	1	0	1	2	1	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0	-	0	3	0	2	0	0	0	
13	POST	0.1	0	0	0	0	3	2	2	1	0	1	0	0	0	0	0	1	3	0	4	4	3	0	0	
13	PRE	0.4	2	0	2	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	-	0	2	0	3	3	1	0	0	
13	POST	0.4	0	0	0	0	5	2	3	1	0	1	0	1	0	0	0	2	4	0	4	4	4	1	0	
15	PRE	0.1	1	0	-	0	0	0	0	2	0	0	0	0	1	0	0	-	0	0	0	2	1	0	0	
15	POST	0.1	0	0	0	0	3	2	2	0	0	0	0	0	2	0	0	2	3	0	4	5	3	1	0	
15	PRE	0.4	1	0	0	0	2	0	0	2	0	0	0	0	1	2	0	-	0	2	0	3	5	2	0	0
15	POST	0.4	0	0	0	0	5	2	3	0	0	0	0	0	0	1	0	0	3	4	0	4	5	4	2	0
15	PRE	0.5	0	0	0	0	4	4	5	-	0	1	4	0	0	4	1	-	4	4	1	5	5	4	5	0
15	POST	0.5	2	0	0	0	5	3	3	0	0	0	0	0	0	0	-	4	3	1	4	5	5	3	0	
15	PRE	1.5	0	0	0	1	5	5	5	-	0	1	2	0	0	0	0	-	5	5	3	5	5	4	5	0
15	POST	1.5	1	0	0	0	5	3	4	0	0	0	0	0	0	0	-	4	4	2	5	5	5	3	0	
16	PRE	0.1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	1	-	0	-	0	0	0	0	1	0	0	0
16	POST	0.1	0	0	0	0	4	2	3	0	0	2	0	0	0	0	0	2	4	0	4	4	3	2	0	
16	PRE	0.4	2	0	0	1	3	0	0	1	3	0	0	2	0	0	0	-	0	1	0	4	5	3	1	0
16	POST	0.4	0	0	0	0	5	2	3	0	0	1	0	0	0	0	1	0	4	4	2	5	5	4	2	0
17	PRE	0.5	0	1	0	0	0	0	0	-	3	0	5	0	0	0	1	-	0	0	1	0	0	0	0	0
17	POST	0.5	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	-	-	0	0	0	0	0	0	0
18	PRE	0.5	1	0	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
18	POST	0.5	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	-	-	0	0	0	0	0	0	0
18	PRE	1.5	0	0	2	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	2	-	0	0	0	0	0	0	0	0
18	POST	1.5	0	0	0	3	0	0	0	2	0	0	0	0	4	0	0	-	-	0	0	0	0	0	0	0
20	PRE	0.4	3	1	0	1	0	0	0	0	0	0	3	2	0	0	1	-	0	3	1	1	0	0	0	0
20	POST	0.4	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	2	1	0	0
21	PRE	0.4	2	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0	-	0	2	0	1	0	0	0	0
21	POST	0.4	1	0	0	0	4	1	2	0	0	1	0	2	0	0	1	0	0	4	0	4	4	4	1	0

TABLA 8 (Continuación)

Compuesto No.	Proporción de aplicación kg/ha	PLANTAS DE ENSAYO																							
		Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xa	Ab	Cv	Ot	Dg	Fu	St	Ec	Sh	Ag	Cn
21	PRE 1.0	2	0	2	2	1	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	-	0	3	0	2	3	2	0	0
21	POST 1.0	1	0	0	1	5	1	2	1	0	2	0	1	1	0	0	0	0	4	0	4	5	4	2	0
22	PRE 0.1	2	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0
22	POST 0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22	PRE 0.4	0	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0	2	1	2	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
22	POST 0.4	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
23	PRE 1.5	-	0	0	0	0	0	0	1	0	2	-	2	2	3	1	-	0	0	0	0	0	0	0	1
23	POST 1.5	0	0	0	0	0	0	2	1	0	-	0	1	0	0	1	0	-	0	1	1	1	1	0	0
23	PRE 5.0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	3	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
23	POST 5.0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	-	0	1	1	0	0	0	-	0	0	2	3	0	0	0
24	PRE 0.5	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	2	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
24	POST 0.5	0	0	0	0	0	0	2	1	0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0	1	1	0	0	0
25	PRE 0.5	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	-	0	2	-	0	-	0	2	0	2	2	0	0	0
25	POST 0.5	1	1	0	0	4	2	2	0	0	-	1	1	0	0	1	0	2	-	0	4	4	4	2	0
25	PRE 1.5	1	1	1	0	3	0	0	1	0	1	2	0	1	-	1	-	0	3	0	5	4	4	1	0
25	POST 1.5	1	0	0	0	4	3	3	1	0	-	0	0	0	0	1	0	2	-	0	5	5	3	3	0
26	PRE 1.5	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0	2	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
26	POST 1.5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	-	0	0	0	0	1	0	0	-	0	0	0	1	0	0
26	PRE 5.0	1	0	2	1	0	0	0	1	0	0	-	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
26	POST 5.0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	-	0	0	0	0	1	0	0	-	0	0	0	1	0	0
29	PRE 1.5	0	0	0	-	0	0	0	0	-	2	0	4	-	0	0	-	0	1	0	0	0	-	0	0
29	POST 1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
30	PRE 1.5	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	-	0	-	-	0	-	0	0	0	0	0	1	0	0
30	POST 1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
32	PRE 1.5	0	0	0	2	0	0	0	3	0	1	0	2	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
32	POST 1.5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0
33	PRE 0.5	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	2	-	-	0	-	0	0	0	1	0	0	0	0
33	POST 0.5	0	0	0	0	2	2	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	0	4	4	2	2	0
33	PRE 1.5	0	0	0	0	2	2	3	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	4	4	0	1	0
33	POST 1.5	1	1	0	0	4	2	2	0	0	0	1	0	0	0	0	2	4	0	4	4	3	2	0	0
34	PRE 0.5	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
34	POST 0.5	0	0	0	0	3	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	3	0	3	3	2	0	0

TABLA 8 (Continuación)

Compuesto No.	Proporción de aplicación kg/ha	PLANTAS DE ENSAYO																									
		Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xa	Ab	Cv	Ot	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn		
34	PRE	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	-	0	1	0	3	2	0	0	0		
34	POST	1.5	3	0	0	0	4	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	5	2	1	0		
35	PRE	0.5	1	0	0	-	0	0	-	0	1	0	0	0	0	0	-	0	0	1	0	0	0	0	0		
35	POST	0.5	0	0	0	0	3	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2	0	4	4	1	0	0		
35	PRE	1.5	0	0	0	0	1	0	2	0	0	1	0	0	0	0	-	0	0	0	4	3	0	0	0		
35	POST	1.5	0	0	0	0	4	1	3	0	0	2	0	0	0	0	0	1	4	0	4	4	4	0	0		
73	PRE	0.5	0	0	-	0	4	3	5	-	0	0	0	-	0	0	-	1	4	0	4	4	3	0	0		
73	POST	0.5	0	0	0	0	5	3	4	0	0	-	0	0	2	-	0	0	0	4	0	0	1	0	0		
73	PRE	1.5	0	0	0	0	4	3	5	0	0	0	0	0	0	0	-	4	4	1	4	5	4	4	0		
73	POST	1.5	0	0	0	0	5	4	4	0	0	1	0	1	0	0	0	5	5	3	5	5	5	3	0		
74	PRE	0.5	0	0	0	0	5	2	2	-	0	1	0	0	-	0	0	-	3	4	0	5	4	1	2	0	
74	POST	0.5	0	0	0	0	5	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	5	2	5	5	4	3	0		
74	PRE	1.5	0	0	0	0	5	5	5	0	0	3	0	0	-	-	0	-	5	4	2	5	5	4	4	0	
74	POST	1.5	0	0	0	0	5	4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	3	5	5	5	3	0		
75	PRE	0.5	0	0	0	0	5	1	5	0	0	0	0	-	0	-	2	-	1	4	0	4	3	2	0	0	
75	POST	0.5	0	0	0	0	5	3	3	1	0	0	0	0	0	0	0	4	5	2	5	5	4	3	0		
75	PRE	1.5	0	0	0	0	5	4	5	0	0	2	0	0	1	-	2	-	5	4	0	5	5	5	3	0	
75	POST	1.5	0	0	0	0	5	4	4	0	0	0	0	1	0	0	0	4	5	3	5	5	5	3	0		
78	PRE	1.0	0	0	1	0	0	0	0	-	0	0	0	0	1	0	1	-	0	-	0	0	0	0	0	0	
78	POST	1.0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0		
78	PRE	5.0	2	0	1	0	0	0	0	-	0	0	0	0	2	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0	
78	POST	5.0	2	2	1	2	0	0	0	0	1	0	4	0	0	1	-	0	0	0	0	0	0	0	0		
79	PRE	5.0	2	0	0	0	0	0	0	3	0	0	-	0	1	0	2	-	0	0	0	0	0	0	0		
79	POST	5.0	1	2	0	0	0	0	0	0	-	0	0	2	-	0	0	0	0	4	0	0	1	0	0		
80	PRE	0.5	1	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	2	0	0	0	-	0	3	0	4	0	0	0		
80	POST	0.5	0	0	0	0	4	2	3	0	1	0	0	1	0	0	0	0	3	4	0	4	5	3	2	0	
80	PRE	1.5	1	0	0	-	4	3	1	1	0	1	0	2	-	-	0	-	4	4	0	4	5	0	2	0	
80	POST	1.5	0	0	0	0	5	3	3	0	1	1	0	1	0	0	0	0	4	5	1	5	5	4	2	0	
87	PRE	0.1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	-	0	3	0	0	0	0	0	0	
87	POST	0.1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
87	PRE	0.4	0	0	2	2	0	0	0	2	0	0	1	2	0	0	0	-	0	3	0	0	1	0	0	0	
87	POST	0.4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	

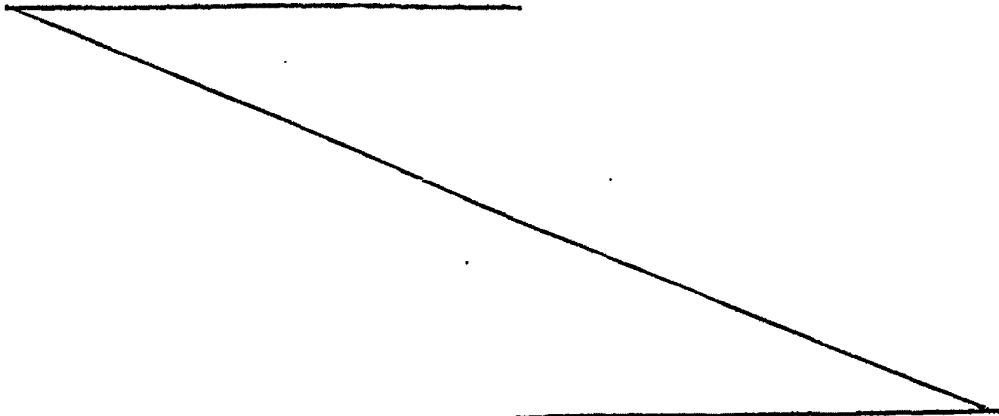
Los nombres de las plantas de ensayo son los siguientes:

	Sb	remolacha
	Rp	colza
5	Ct	algodón
	Sy	soja
	Mz	maiz
	Ww	trigo de invierno
	Rc	arroz
10	Sn	<u>Senecio vulgaris</u>
	Ip	<u>Ipomoea purpurea</u>
	Am	<u>Amaranthus retroflexus</u>
	Pi	<u>Polygonum aviculare</u>
	Ca	<u>Chenopodium album</u>
15	Po	<u>Portulaca oleracea</u>
	Xa	<u>Xanthium pensylvanicum</u>
	Ab	<u>Abutilon theophrastii</u>
	Cv	<u>Convolvulus arvensis</u>
	Ot	avenas cultivadas y avenas silvestres (<u>avena fatua</u>)
20		Las avenas silvestres se usan en el ensayo de post-brote y las avenas cultivadas en el ensayo de pre-brote.
	Dg	<u>Digitaria sanguinalis</u>
	Pu	<u>Poa annua</u>
25	St	<u>Setaria viridis</u>
	Ec	<u>Echinochloa crus-galli</u>
	Sh	<u>Sorghum halepense</u>
	Ag	<u>Agropyron repens</u>
	Cn	<u>Cyperus rotundus</u>

EJEMPLO 24

Este ejemplo ilustra la actividad herbicida selectiva de los compuestos de la invención.

5 Los compuestos se formulan para su ensayo por
mezcla de una cantidad adecuada con 5 ml de una emulsión pre-
parada por dilución de 160 ml de una solución que contiene
21,8 g por litro de "Span" 80 y 78,2 g por litro de "Tween" 20
en metilciclohexanona a 500 ml con agua. "Span" 80 es una mar-
ca registrada para un agente de superficie activa que comprende
10 monolaurato de sorbitan. "Tween" 20 es una marca registrada para
un agente de superficie activa que comprende un condensado de
monolaurato de sorbitan con 20 proporciones molares de óxido
de etileno. Cada 5 ml de emulsión conteniendo un compuesto del
ensayo, se diluye luego a 40 ml con agua y se pulveriza sobre
15 plantas jóvenes en tiestos (ensayo de post-brote) de la especie
indicada en la siguiente tabla 9. Los daños a las plantas de
ensayo se evalúan después de 14 días en una escala de 0 a 9 en
donde 0 representa un daño de 0 a 10% y 9 representa la des-
trucción completa. El grado de daños herbicidas se evalúa por
20 comparación con plantas de control sin tratar y los resultados
se ofrecen en la siguiente tabla 9. Un guión (-) significa que
no se efectuó experimento alguno.



Compuesto No.	COSECHAS				HIERBAJOS				
	Proporción de aplicación (kg/ha)	Sy	Ct	Sb	Proporción de aplicación (kg/ha)	Ec	Dg	Av	Al
62	0.5	0	0	0	0.05	4	0	0	0
	0.75	0	0	0	0.075	6	2	1	0
	1.0	0	0	0	0.1	8	5	1	2
	1.5	0	0	0	0.15	9	6	2	0
15	0.5	0	0	0	0.05	7	6	2	0
	0.75	0	0	0	0.075	9	7	4	0
	1.0	0	0	0	0.1	9	8	4	2
	1.5	0	0	0	0.15	9	9	6	6
1	0.5	0	0	0	0.05	9	4	1	0
	0.75	0	0	0	0.075	9	6	4	0
	1.0	0	0	0	0.1	9	8	4	1
	1.5	0	0	0	0.15	9	9	6	1
63	0.5	0	0	0	0.05	9	2	2	0
	0.75	0	0	0	0.075	9	5	3	0
	1.0	0	0	0	0.1	9	8	6	3
	1.5	0	0	0	0.15	9	9	7	3
64	0.5	0	0	0	0.05	9	3	2	0
	0.75	0	0	0	0.075	9	7	3	4
	1.0	0	0	0	0.1	9	9	5	2
	1.5	0	0	0	0.15	9	9	7	6
28	0.5	0	0	0	0.05	9	2	2	1
	0.75	0	0	0	0.075	9	5	3	4
	1.0	0	0	0	0.1	9	6	5	2
	1.5	0	0	0	0.15	9	9	6	5
66	0.5	0	0	0	0.05	9	3	1	0
	0.75	0	0	0	0.075	9	5	2	1
	1.0	0	0	0	0.1	9	9	4	2
	1.5	0	0	0	0.15	9	9	6	1
65	0.5	0	0	0	0.05	8	5	2	1
	0.75	0	0	0	0.075	9	6	4	1
	1.0	0	0	0	0.1	9	8	5	2
	1.5	0	0	0	0.15	9	9	6	6

TABLA 9 (continuación)

Compues- to No.	COSECHAS				HIERBAJOS				
	Proporción de aplicación (kg/ha)	Sy	Ct	Sb	Proporción de aplicación (kg/ha)	Ec	Dg	Av	Al
67	0.5	0	0	0	0.05	8	4	3	0
	0.75	0	0	0	0.075	9	5	2	1
	1.0	0	0	0	0.1	9	7	5	1
	1.5	0	0	0	0.15	9	9	7	6
68	0.5	0	0	0	0.05	8	1	1	0
	0.75	0	0	0	0.075	9	3	2	1
	1.0	0	0	0	0.1	9	6	3	1
	1.5	0	0	0	0.15	9	8	5	2
69	0.5	0	0	0	0.05	7	2	1	0
	0.75	0	0	0	0.075	9	4	3	1
	1.0	0	0	0	0.1	9	6	4	1
	1.2	0	0	0	0.15	9	8	6	3
70	0.5	0	0	0	0.05	8	2	1	0
	0.75	0	0	0	0.075	9	4	2	1
	1.0	0	0	0	0.1	9	7	4	2
	1.5	0	0	0	0.15	9	9	6	5
71	0.5	0	0	0	0.05	7	3	3	0
	0.75	0	0	0	0.075	9	6	3	0
	0.9	0	0	0	0.1	9	7	3	2
	1.1	0	0	0	0.15	9	9	6	4
72	0.5	0	0	0	0.05	8	4	2	0
	0.75	0	0	0	0.075	9	4	4	0
	1.0	0	0	0	0.1	9	5	5	2
	1.5	0	0	0	0.15	9	6	6	3

Los nombres de las plantas de ensayo son los siguientes:

Sy	soja	Dg	<u>Digitaria sanguinalis</u>
Ct	algodón	Av	<u>Avena fatua</u>
Sb	remolacha	Al	<u>Alopecurus myosuroides</u>
Ec	<u>Echinochloa crus-galli</u>		

EJEMPLO 25

Este ejemplo ilustra la actividad herbicida selectiva de los compuestos de la invención cuando se aplican en el campo después del brote.

5 Los compuestos del ensayo se formulan siguiendo esencialmente el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 24.

Las especies de plantas del ensayo se siembran sobre montículos con la parte superior plana, separados 1 metro uno de otro, usando el sembrador de precisión Stanhay, sembrándose dos especies en cada montículo. Las especies se plan-
10 tan en diferentes tiempos de modo que las mismas alcanzaran aproximadamente la misma etapa de crecimiento en el momento de la pulverización. Los montículos planos, sobre los cuales se sembraron las especies de plantas, se agrupan en parcelas tomando como base la proporción de aplicación del compuesto químico
15 del ensayo.

Cada montículo plano se clava a un centro de 1,25 metros y se pulverizan con el compuesto de ensayo formulado adecuado en un ancho de 1 metro, usando un pulverizador
20 de precisión Oxford equipado con dos boquillas T del No. "0".

Cada ensayo tiene dos réplicas y el daño producido a las plantas del ensayo se evalúa visualmente 23 días después de la pulverización. Los resultados, expresados como % de destrucción, se ofrecen en la siguiente tabla 10.

TABLA 10

Compues- to No.	Proporción de aplica- ción (kg/ha)	PLANTAS DE ENSAYO						
		MONOCOTILEDONEAS			DICOTILEDONEAS			
		Mz	Sg	Ec	Sr	Ct	Sy	Pn
14	0	5.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	2.5
14	0.5	12.5	35.0	50.0	0.0	5.0	0.0	2.5
14	1.0	95.0	92.5	90.0	0.0	2.5	2.5	10.0
14	2.0	87.5	87.5	90.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	0	5.0	0.0	17.5	0.0	5.0	0.0	0.0
15	0.5	50.0	72.5	60.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	1.0	85.0	85.0	92.5	0.0	0.0	0.0	0.0
15	2.0	100.0	100.0	97.5	0.0	0.0	0.0	0.0
28	0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.5
28	0.5	52.5	72.5	67.5	0.0	0.0	0.0	0.0
28	1.0	92.5	90.0	92.5	0.0	0.0	0.0	2.5
28	2.0	100.0	97.5	99.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Los nombres de las plantas de ensayo y su etapa de crecimiento en la pulverización, son los siguientes:

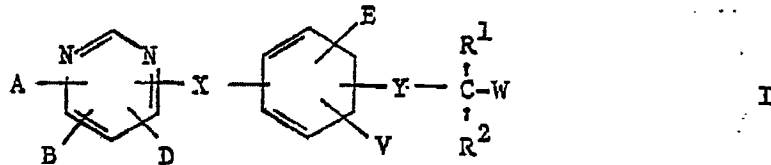
Clave	Especies	Variedad	Etapa de crecimen- to en la pulverización
Mz	Maiz	XL361	2-3 hojas
Sq	Sorgo	NK207	2-3 hojas
Ec	<u>Echinochloa</u>	<u>crus-galli*</u>	3-4 hijas
Sr	girasol	sunfolá	2-3 hojas
Ct	algodón	Delta Pine	1-2 hojas
Sy	soja	Clarke 63	2-3 hojas
Pn	cacahuete	Red Spanish	2 hojsd

* especie espontánea (no mostrada)

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

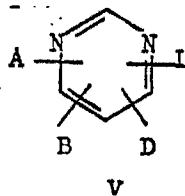
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar nuevos ácidos (pirimidiloxi)fenoxialcanocarboxílicos, de fórmula I:

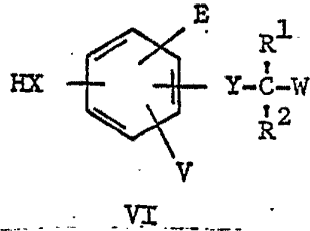


5 y sus isómeros ópticos y sus sales, en donde A, B, D, E y V se eligen independientemente entre hidrógeno, halógeno, tio-
 ciano, amino opcionalmente sustituido con uno o dos grupos
 alquilo C₁ a C₆, alquilo C₁ a C₆ opcionalmente sustituido
 con uno o más átomos de halógeno, alcoxi C₁ a C₆, alquiltio
 10 C₁ a C₆, alquenilo C₂ a C₆, cicloalquilo C₃ a C₇, carbalcoxi
 en donde alcoxi es un grupo alcosi C₁ a C₆, y los grupos
 fenilo, fenoxi o feniltio en donde el anillo fenilo de cada
 grupo está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyente
 elegidos entre halógeno, trifluormetilo, alquilo C₁ a C₆,
 15 alcoxi C₁ a C₆, nitro y ciano; R¹ y R² se eligen independien-
 temente entre hidrógeno, alquilo C₁ a C₆, alquenilo C₂ a C₆,
 alcoxi alquilo C₂ a C₆, haloalquilo C₁ a C₄, acetilo y propio-
 nilo, ó R¹ y R² pueden formar conjuntamente un grupo metileno,
 etilideno, propilideno o isopropilideno; W se elige entre
 20 ciano, tiocarbamoilo, -CO-G y CH₂Z en donde G se elige entre
 hidróxi, mercapto, alcoxi C₁ a C₁₀ opcionalmente sustituido
 con halógeno, hidróxi o alcoxi C₁ a C₆, alquiltio C₁ a C₁₀,
 alqueniloxi C₂ a C₁₀, alquiniiloxi C₂ a C₁₀, alqueniltio
 C₂ a C₁₀, cicloalcoxi C₃ a C₇ opcionalmente sustituido con uno

o dos grupos alquilo C_1 a C_4 , los grupos fenoxi, feniltio, benciloxi y benciltio cada uno de ellos opcionalmente sustituido en el anillo fenilo con uno o dos sustituyentes elegidos entre halógeno, nitro, alquilo C_1 a C_6 y alcoxi C_1 a C_6 , el grupo OM en donde M es el catión de una base inorgánica u orgánica, y los grupos $-NR^3R^4$ y $-NH-NR^3R^4$ en donde R^3 y R^4 se eligen independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1 a C_6 opcionalmente sustituido con halógeno, hidroxilo, carboxi o alcocarbonilo C_1 a C_6 , alqueno C_2 a C_6 , cicloalquilo C_5 a C_7 , tienilmetilo, los grupos fenilo o bencilo opcionalmente sustituidos en el anillo fenilo con uno o dos sustituyentes elegidos entre halógeno, alquilo C_1 a C_6 , alcoxi C_1 a C_6 , ó R^3 y R^4 forman conjuntamente un anillo heterociclico; y Z se elige entre halógeno, hidroxilo, mercapto, alcoxi C_1 - C_{10} opcionalmente sustituido con halógeno, hidroxilo o alcoxi C_1 a C_6 , alquiltio C_1 a C_{10} opcionalmente sustituido con halógeno, hidroxilo o alcoxi C_1 a C_6 , formilo y el grupo NR^3R^4 en donde R^3 y R^4 se definen como anteriormente; y X e Y se eligen independientemente entre oxígeno y azufre; caracterizado porque se condensa una piridina de fórmula V,



en la que A, B y D se definen como anteriormente y L es un buen grupo saliente, con el fenol o tiofenol adecuado de fórmula VI,



5

en la que los distintos radicales se definen como anteriormente, preferentemente en presencia de un material alcalino y de un disolvente, a temperaturas entre 40 y 150°C.

2.- Procedimiento para preparar nuevos ácidos (pirimidiloxi)fenoxialcanocarboxilicolicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10

Esta Memoria consta de 79 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 ENE. 1979

ICI AUSTRALIA LIMITED

~~J. M. GOMEZ AGUIAR Y FOLGOS~~
por el Firmado A. Suarez Diaz