

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la memoria a junta.

ES (11) (12) (22)

NUMERO	96001
FECHA DE PRESENTACION	17 Abril 1979

(10) A 1

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
77 23222	28-7-77	Francia
78 04207	15-2-78	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D 239/38, 239/48 A01N 9/22	472.182

(64) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS 5-ALQUILTIOPIRIMIDINAS.

(71) SOLICITANTE (S)
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
25, boulevard de l'Amiral Bruix - 75116 Paris - Francia.

(72) INVENTOR (ES)
Daniel Balde y Gérard Boutemy, ambos de nacionalidad francesa.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1

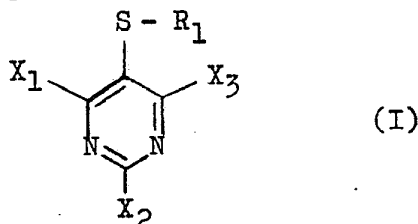
La presente invención tiene por objeto nuevas 5-
alquiltiopirimidinas que llevan un grupo amino o acilamino,
sus procedimientos de preparación y sus aplicaciones como
herbicidas.

5

Son ya conocidos los derivados de la pirimidina como
herbicidas (ver por ejemplo las patentes francesas 2.031.422,
2.317.291, 2.119.234 y 2.137.933), pero estos derivados no
llevan nunca simultáneamente un grupo alquiltio en la posi-
ción 5 y un grupo amino o acilamino.

10

Las nuevas 5-alquiltiopirimidinas de acuerdo con la
invención pueden representarse por la fórmula general:



15

en la cual R_1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos
de carbono, uno de los sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 es un átomo
de cloro o de bromo, preferentemente un átomo de cloro,

20

y los otros dos son respectivamente grupos $-N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$ y $-N \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix}$ en los cuales R_2 y R_3 representan, independien-
temente R_5 uno del otro, unos átomos de hidrógeno o grupos

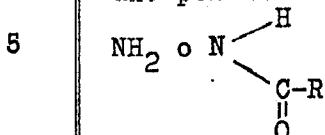
25

alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, cicloalquilo, arilo,
arilo sustituido o $-C-R$, siendo R un átomo de hidrógeno o
un grupo alquilo de $\overset{\text{O}}{\parallel}$ 1 a 5 átomos de carbono, o forman
juntos con el átomo de nitrógeno al cual están ligados un
radical heterocíclico nitrogenado distinto a los radicales
piperazino y piperazino sustituido, R_4 y R_5 representan,
independientemente uno del otro, átomos de hidrógeno o
grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, cicloalquilo,

30

arilo, arilo sustituido o $\overset{\text{O}}{\parallel}$ $-C-R$, siendo R el definido ante-

1 riormente, o forman juntos con el átomo de nitrógeno al cual
 2 estan unidos un radical heterocíclico nitrogenado distinto
 3 a los radicales piperazino y piperazino sustituido, siendo
 4 uno por lo menos de los grupos $N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$, $N \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix}$ un grupo



6 En las definiciones dadas anteriormente para $R_2, R_3,$
 7 $R_4, R_5,$ cicloalquilo es preferentemente ciclohexilo y ari-
 8 lo es preferentemente fenilo. Como ejemplos de radicales
 9 heterocíclicos nitrogenados se pueden citar los radicales
 10 piperidino, morfolino, y 2,6-dimetilmorfolino.

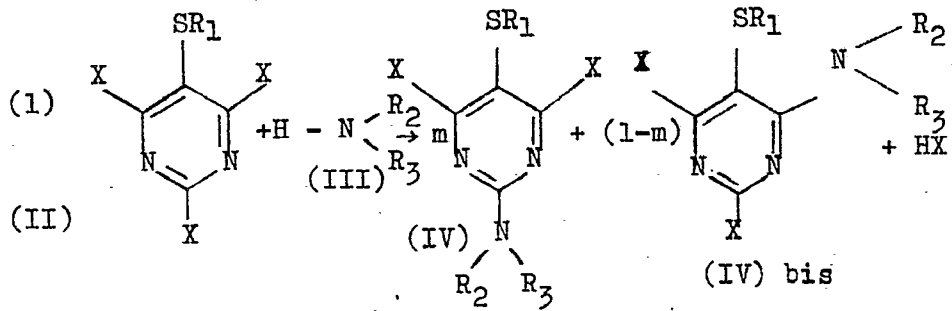
11 Aunque la presente invención se refiere a los com-
 12 puestos de fórmula (I) en su conjunto, tiene más particular-
 13 mente por objeto los de estos compuestos para los cuales
 14 X_1 es un átomo de cloro, uno de los sustituyentes X_2 y X_3
 15 es un grupo NH_2 o $N \begin{matrix} H \\ C - R \\ || \\ O \end{matrix}$ y el otro es un grupo $NH_2,$

16 $N \begin{matrix} H \\ C - R \\ || \\ O \end{matrix}$, monoalquilamino o dialquilamino en los cuales
 17 las cadenas alquilo tienen de 1 a 5 átomos de
 18 carbono, piperidino o morfolino.
 19

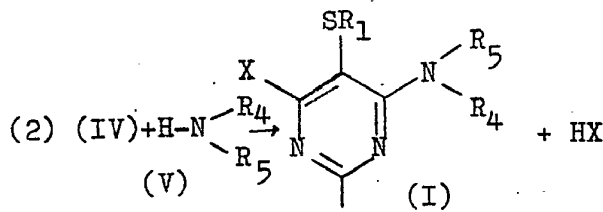
20 Los compuestos de fórmula (I) en los cuales $R_2, R_3,$
 21 R_4, R_5 no son $-C-R$ y en los cuales por consiguiente uno
 22 al menos de los O grupos $N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$, $N \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix}$ es un grupo NH_2

23 pueden prepararse por condensación de una 2,4,6-trihalo 5-
 24 alquiltio-pirimidina de fórmula (II) con un compuesto de
 25 fórmula (III) y condensación de la 4,6-dihalo (o 2,6) 5-
 26 alquiltiopirimidina de fórmula (IV) o (IV) bis así obteni-
 27 da con un compuesto de fórmula (V), según el esquema reac-
 28 cional:
 29
 30

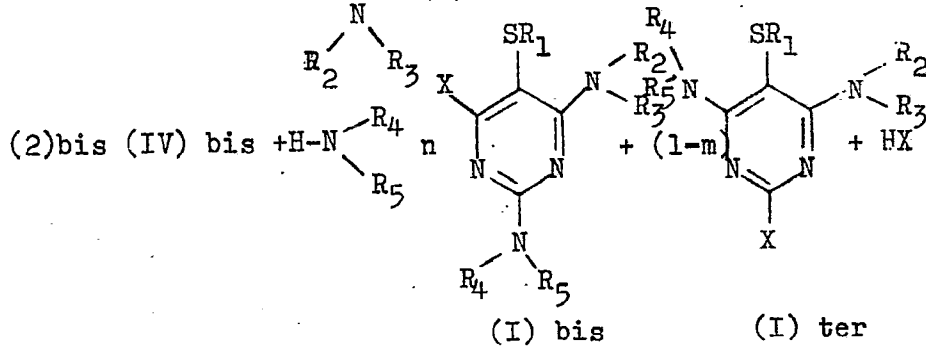
1



5



10



15

En las fórmulas (II) a (V), X es un átomo de cloro o de bromo y R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ tienen los mismos significados que en la fórmula (I), excepto para R₂ a R₅ que tiene el significado -C-R. Uno al menos de los compuestos (III) y (V) es por con-⁰ siguiente obligatoriamente amoniaco. m y n son números superiores a 0 e inferiores a 1.

20

Las 2,4,6-trihalo-5-alkiltio pirimidinas de fórmula (II) son productos conocidos. Pueden prepararse por ejemplo por el procedimiento descrito en la patente francesa 1.549.494 solicitada el 31 de Octubre de 1967.

25

Las reacciones de condensación (1), (2) y (2) bis pueden realizarse bien en medio acuoso, bien en medio disolvente orgánico, o también en un medio mixto agua + disolvente orgánico. Como disolventes orgánicos utilizables se

30

1 pueden citar en particular, sin que ello sea limitativo,
el tolueno, el metanol, las cetonas alifáticas como la
acetona, la metiletilcetona o la dietilcetona, la dimetil-
formamida o un exceso del compuesto (III) o (V), cuando
5 este es una amina.

Las reacciones de condensación (1), (2) y (2) bis
se realizan en presencia de un agente básico susceptible
de fijar el ácido halohídrico HX formado en la reacción.
Como agentes básicos utilizables se pueden citar, por ejem-
10 plo, los hidróxidos alcalinos, el amoniaco, o un exceso de
los compuestos de fórmulas (III) o (V).

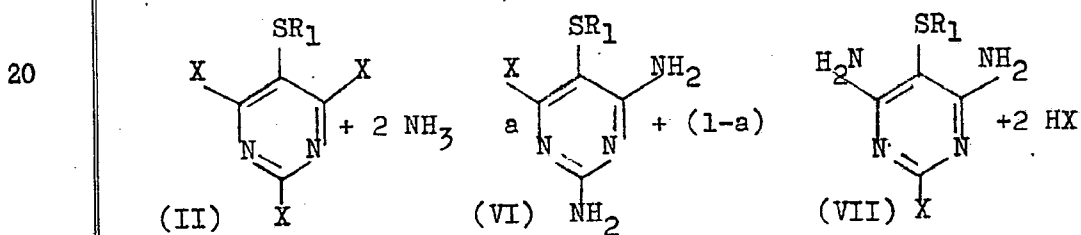
Las reacciones (1), (2) y (2) bis se realizan a una
temperatura que es función particular del disolvente utili-
zado. De forma general, la reacción (1) se realiza entre 0
15 y 150°C. Puede por consiguiente realizarse a una tempera-
tura inferior a la temperatura ambiente, por ejemplo entre
0 y 10°C, o a una temperatura superior a la temperatura
ambiente, por ejemplo entre 100 y 150°C. Las reacciones
(2) y (2) bis no pueden realizarse a temperaturas tan bajas
20 como las que se utilizan para la reacción (1). En general,
se realizan entre 100 y 150°C. De acuerdo con la temperatu-
ra y el disolvente utilizados, las reacciones (1), (2) y
(2) bis se realizan a la presión atmosférica o bajo una
presión superior a la presión atmosférica.

25 Las dihalo 5-alkilpírimidinas isómeras (IV) y
(IV) bis obtenidas en la reacción (1) pueden separarse,
por ejemplo por cristalización fraccionada. Los isómeros
así separados proporcionan seguidamente, por las reacciones
(2) y (2) bis, el compuesto (I) puro y la mezcla de los
30 compuestos isómeros (I)bis y (I) ter.

1 Se puede igualmente someter la mezcla de los compues-
tos (IV) y (IV) bis obtenida en la reacción (1) en la segun-
da etapa del procedimiento [reacción con el compuesto (V)].
Se obtiene entonces una mezcla de tres compuestos isómeros
5 (I), (I) bis y (I) ter, mezcla que puede utilizarse tal
cual en las aplicaciones herbicidas. Los compuestos isóme-
ros (I), (I)bis y (I)ter pueden también separarse por cro-
matografía preparativa en fase líquida.

10 En el caso en que los compuestos (III) y (V) sean
idénticos y son por consiguiente los dos amoniaco, los
isómeros (I) y (I) bis son idénticos y el conjunto del es-
quema reaccional precedente conduce pues a dos isómeros
[isómeros de fórmulas (VI) y (VII) indicadas a continuación].

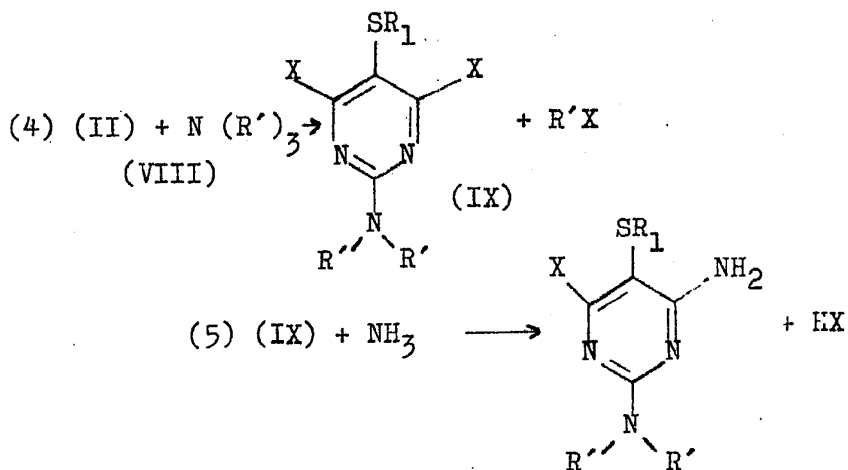
15 En este mismo caso, y con la condición de operar a
una temperatura suficientemente elevada (100 a 150°C en la
práctica), se puede obtener en una sola etapa, a partir de
la 2,4,6-trihalo-5-alkultiopirimidina de fórmula (II),
una mezcla de los isómeros (VI) y (VII), según la reacción:



25 En esta mezcla el isómero (VI) es preponderante (a
inferior a 1 y superior a 0,5).

30 Los compuestos de fórmula (I) en los cuales X_1 es un
átomo de cloro o de bromo, X_3 es un grupo NH_2 y X_2 es un
grupo $N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$ en el cual R_2 y R_3 son grupos alquilo idénti-
cos R' pueden prepararse también por reacción de una
2,4,6-trihalo-5-alkultiopirimidina de fórmula (II) con

1 una amina terciaria de fórmula (VIII) y condensación de la
4,6-dihalo-5-alciltio pirimidina de fórmula (IX) así obtenida con amoníaco, según el esquema reaccional siguiente:



15 La reacción (4), que presenta la originalidad de proporcionar selectivamente el isómero 4,6-dihalo-5-alciltio-pirimidina, puede realizarse en medio disolvente orgánico, a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C. Como disolventes orgánicos utilizables se pueden citar los mismos disolventes que para las reacciones (1), (2) y (2) bis.

20 La reacción (5) se realiza en las mismas condiciones que la reacción (2).

25 Los compuestos formados en las reacciones (1), (2), (2) bis, (3), (4) y (5) pueden aislarse del medio de reacción por métodos clásicos tales como, por ejemplo, la filtración, cuando los compuestos se precipitan, o la destilación bajo presión reducida del disolvente seguida de lavado con agua del residuo, y purificados por recristalización en un disolvente apropiado.

30 Los compuestos de fórmula (I) en los cuales uno por lo menos de los sustituyentes R₂, R₃, R₄, R₅ es un grupo

1 -C-R pueden prepararse por acilación de los compuestos de
fórmula (I) en los cuales R_2, R_3, R_4, R_5 no son $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R}$. Esta
acilación se realiza con ayuda de los agentes de $\overset{\text{O}}{\text{O}}$ acilación
habituales tales como los cloruros de ácido, anhídridos de
5 ácido, ceteno o compuestos similares. Se opera en medio di-
solvente orgánico, a una temperatura comprendida entre 20 y
120°C, preferentemente entre 50 y 100°C. Como disolventes
orgánicos utilizables se pueden citar en particular los
ácidos carboxílicos, en el caso en que se realice la acila-
10 ción con un anhídrido de ácido, y la piridina, en el caso
en que se realice la acilación con un cloruro de ácido.

Los compuestos de fórmula (I) pueden transformarse
en sus sales con los ácidos minerales u orgánicos mediante
reacción con ácido correspondiente dentro de un disolvente
15 adecuado.

Los compuestos de fórmula (I) y sus sales con los
ácidos minerales u orgánicos tienen la propiedad de destruir
un gran número de plantas indeseables que pertenecen a las
clases de las monocotiledonas o de las dicotiledonas y ello
20 a dosis muy pequeñas comprendidas entre 150 g/ha y 2500 g/ha.
En particular, destruyen totalmente las plantas siguientes:
ballico, panizo, digitaria, setaria, cola de zorra, avena
loca, galio, amaranto, centinodia, bolsa de pastor, veróni-
ca, mostaza, datura, murajes, estelaria, cardo, fumaria,
25 quenopodio, acedera, llantén, armuelle, cardillo, amapola,
crisantemo, hierba cana, cerraja, euforbio. Además, a las
dosis a las cuales son activos con respecto a las plantas
indeseables, los compuestos de fórmula (I) y sus sales no
tienen en general acción desfavorable en los cereales de
30 invierno y primavera tales como el trigo y la cebada, en el

1 arroz y el maíz.

Los compuestos de fórmula (I) y sus sales son activos con respecto a plantas adventicias tanto en los tratamientos de pre-emergencia como en los tratamientos de pos-emergencia. Si embargo, su actividad es más señalada en los tratamientos de pos-emergencia.

Para su realización los compuestos herbicidas de acuerdo con la invención pueden incorporarse, conjuntamente con otros herbicidas o por separado, en formulaciones que contienen, además de la materia activa, los aditivos inertes habitualmente utilizados en agricultura para facilitar la conservación, la suspensión acuosa, la adherencia sobre el follaje y la resistencia a los agentes atmosféricos y a las degradaciones biológicas (de ahí una mayor persistencia de la acción), tales como diluyentes sólidos (talco, sílice, kieselgur, arcilla, etc...) o líquidos (aceites minerales, agua, disolventes orgánicos como por ejemplo cetonas, alcoholes, hidrocarburos o sus derivados clorados), adyuvantes, tensoactivos, antioxidantes y estabilizantes. Tales formulaciones pueden presentarse bajo la forma de polvos mojables, soluciones emulsificables con agua, suspensiones, granulados o cualquier otra forma en uso en el ámbito de los herbicidas.

En las formulaciones que contienen solamente compuestos herbicidas de acuerdo con la invención y aditivos inertes, el contenido en compuestos de fórmula (I) o sus sales (materia activa) puede variar de un 1% al 95% en peso. En las formulaciones que contienen compuestos herbicidas de acuerdo con la invención, otros herbicidas y aditivos inertes, el contenido en compuestos de acuerdo con la invención

1 puede variar de un 1% a un 80% en peso, el de otros herbicidas del 80 al 1% en peso, estando el complemento constituido al 100% por los aditivos inertes.

5 Como otros herbicidas que pueden asociarse en las formulaciones con los compuestos de acuerdo con la invención, se pueden citar la 3-(3,4-diclorofenil) 1,1-dimetilurea (diuron), la 3-fenil 1,1-dimetilurea (fenuron), la 3-(3-cloro-4-metilfenil) 1,1-dimetilurea (clorotoluron), la 3-(4-clorofenil) 1,1-dimetilurea (monuron), el monolinuron, 10 la 3-(3,4-diclorofenil) 1-metoxi-1-metilurea (linuron), el isoproturon, el mitabenzotiazuron, la 3-(3,4-diclorofenil) 1-n-butil-1-metilurea (neburon), la 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina (atrazina), la bis 2-cloro-4,6-(etilamino)-1,3,5-triazina (simazina), la 3-amino-1,2,4-triazol, la terbutrina, la cianazina, la 2,6-dietil N-cloroacetil N-metoximetilanilina (alaclor), la N-cloroacetil N-isopropilamino (propaclor), la napropamida, el dicado, el paracuado, el ácido 2,4-dicloro (2,4-D)-fenoxiacético, el ácido 2-(2-metil-4-clorofenoxi)propiónico (MCPD). el ácido 20 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico (dicamba), el ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico (picloram), el 2,4-dinitro-6-sec-butylfenol (dinoseb), el 4,6-dinitro orto-cresol (DNOC), el N-(3-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butililo (barban), el profam, el terbacilo, el 5-bromo-3-sec-butyl-6-metiluracilo (bromacilo), la pirazona, el fenmedifam y el metamitron.

25

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

EJEMPLO 1: 4-Amino-6-cloro-2-etilamino-5-metiltiopirimidina.

30

La preparación de este compuesto se realiza en 2 etapas.

1 Primera etapa:

En un reactor de 250 ml provisto de un dispositivo de agitación, se introducen 45,9 g de 2,4,6-tricloro-5-metiltiopirimidina, 150 g de metiletilcetona y 130 g de agua. En esta mezcla mantenida a 5°C, se añaden en 30 minutos, 9,44 g de etilamina en solución acuosa al 32,5%. Se mantiene durante 1,30 horas a 5°C. Se añaden seguidamente 8,08 g de sosa en solución acuosa al 30%. Se mantiene la mezcla durante 4 horas a 20°C y una noche en el frigorífico a aproximadamente 0°C. Aparece un precipitado que se separa por filtración, se lava con 16 ml de metiletilcetona y se recristaliza dos veces en 180 ml de etanol. Se obtienen así 10,5 g de 2-etilamino-4,6-dicloro-5-metiltiopirimidina, que funde a 147°C y que se identifica por su espectro en infrarrojos (IR) y su espectro de resonancia magnética nuclear (RMN).

El filtrado se evapora. Se obtienen así 36,5 g de una mezcla de 2-etilamino-4,6-dicloro-5-metiltiopirimidina y 4-etilamino-2,6-dicloro-5-metiltiopirimidina, mezcla que funde a 76°C y que se identifica por sus espectros IR y RMN.

20 Segunda etapa:

En un autoclave de 500 ml, se introducen 7,5 g de 2-etilamino-4,6-dicloro-5-metiltiopirimidina obtenida como se ha indicado anteriormente, 110 ml de metanol y 11 g de amoníaco. La mezcla se calienta a 110°C durante 2 horas y luego se enfría. Se concentra bajo presión reducida la solución obtenida y se lava con agua el residuo. Se obtienen así 8,2 g de 4-amino-6-cloro-2-etilamino-5-metiltiopirimidina que se identifica por sus espectros IR y RMN y que funde a 124°C.

25

30

1 EJEMPLO 2:

5 Mezcla de los tres isómeros 4-amino-6-cloro-2-etil-amino-5-metiltiopirimidina, 2-amino-6-cloro-4-etilamino-5-metiltiopirimidina y 2-cloro-6-amino-4-etilamino-5-metiltio-
pirimidina.

10 En un autoclave de 500 ml, se introducen 2,5 g de 2-etilamino-4,6-dicloro-5-metiltiopirimidina, 9 g de mezcla de 2-etilamino-4,6-dicloro-5-metiltiopirimidina y de 4-etil-amino-2-,6-dicloro-5-metiltiopirimidina obtenida en la pri-
mera etapa del ejemplo 1, 165 g de metanol y 16 g de amo-
niaco. La mezcla se calienta 2 horas a 120°C y luego se en-
fria. Se concentra bajo presión reducida la solución obteni-
da y se lava con agua el residuo. Se obtienen así 8,2 g de
15 una mezcla que funde a 76°C. El análisis de esta mezcla por cromatografía en fase gaseosa y espectrometría de masa mues-
tra que contiene 56,6% de 2-amino-6-cloro-4-etilamino-5-
metiltiopirimidina, 37,8% de 4-amino-2-etilamino-6-cloro-
5-metiltiopirimidina y 5,6% de 6-amino-4-etilamino-2-cloro-
5-metiltiopirimidina.

20 EJEMPLO 3:

Mezcla de los tres isómeros 2-amino-6-cloro-4-isopropilamino-
5-metiltiopirimidina, 4-amino-6-cloro-2-isopropilamino-5-
metiltiopirimidina y 6-amino-4-isopropilamino-2-cloro-5-me-
tiltiopirimidina. La síntesis se realiza en dos etapas.

25 Primera etapa:

30 Se opera como en la primera etapa del ejemplo 1 sus-
tituyendo la etilamina por 11,8 g de isopropilamina. Por
evaporación bajo presión reducida de la solución final,
lavado con agua del residuo y secado bajo presión reducida,
se obtienen 51,4 g de una pasta constituida por una mezcla

1 de 4,6-dicloro-2-isopropilamino-5-metiltiopirimidina y de
2,6-dicloro-4-isopropilamino-5-metiltiopirimidina.

Segunda etapa:

5 En un autoclave de 500 ml, se introducen 12,5 g de
la mezcla obtenida en la primera etapa, 250 g de metanol y
25 g de amoniaco. Después de 2 horas de calentamiento a
130°C, se concentra bajo vacio la solución obtenida y se
10 lava con agua el residuo. Se obtienen así 12,1 g de un pro-
ducto pastoso que, tal y como lo muestran la cromatografía
en fase gaseosa y la espectrometria de masa, es una mezcla
que contiene un 55,1% de 2-amino-6-cloro-4-isopropilamino-
5-metiltiopirimidina, 39,4% de 4-amino-6-cloro-2-isopropil-
amino-5-metiltiopirimidina y 5,5% de 4-isopropilamino-6-ami-
no-2-cloro-5-metiltiopirimidina.

15 EJEMPLO 4:

Mezcla de los tres isómeros 2-amino-6-cloro-4-metil-
amino-5-metiltiopirimidina, 4-amino-6-cloro-2-metilamino-5-
metiltiopirimidina y 6-amino-2-cloro-4-metilamino-5-metil-
tiopirimidina.

20 La síntesis se realiza en dos etapas.

Primera etapa:

25 Se opera como en la primera etapa del ejemplo 1 sus-
tituyendo la etilamina por 6,2 g de metilamina en solución
al 30,7% en agua. Después de reacción, se obtienen por fil-
tración 13 g de un precipitado constituido por 4,6-dicloro-
2-metilamino-5-metiltiopirimidina con punto de fusión de
142°C.

30 Por concentración bajo presión reducida del filtrado
y lavado con agua del residuo, se obtienen 33,4 g de un pro-
ducto que funde a 91°C que, tal y como lo muestran los es-

1. pectros IR y RMN, es una mezcla de 4,6-dicloro-2-metilamino-5-metiltiopirimidina y de 2,6-dicloro-4-metilamino-5-metiltiopirimidina.

Segunda etapa:

5 En un autoclave de 500 ml, se introducen 8 g de 4,6-dicloro-2-metilamino-5-metiltiopirimidina, 20,6 g de mezcla de los dos isómeros obtenida en la primera etapa, 50 g de amoniaco y 350 g de metanol. Después de dos horas de calentamiento a 130°C, se concentra bajo vacio la solución obtenida y se lava con agua el residuo. Se obtienen así 20,6 g
10 de una mezcla, que funde a 118°C. Como lo muestran la cromatografía en fase gaseosa y la espectrometría de masa, esta mezcla contiene un 50,3% de 2-amino-4-metilamino-6-cloro-5-metiltiopirimidina, un 48,3% de 4-amino-2-metilamino-6-cloro-5-metiltiopirimidina y un 1,4% de 6-amino-4-metilamino-2-cloro-5-metiltiopirimidina.
15

EJEMPLO 5:

Mezcla de 2-amino-6-cloro-4-etilamino-5-metiltiopirimidina y 6-amino-2-cloro-4-etilamino-5-metiltiopirimidina.
20

La síntesis se realiza en dos etapas.

Primera etapa:

Se opera como en la primera etapa del ejemplo 1 utilizando 18 g de etilamina en solución al 32,5% en agua, 91,8 g de 2,4,6-tricloro-5-metiltiopirimidina, 300 g de metiletilcetona, 260 g de agua y 16,2 g de sosa.
25

Al final de la reacción, se obtienen por filtración 25,5 g de 4,6-dicloro-2-etilamino-5-metiltiopirimidina.

El filtrado se concentra bajo presión reducida y el residuo obtenido se disuelve en 280 ml de ácido clorhídrico concentrado. A la solución obtenida se añaden 112 ml de agua.
30

1 Se obtienen entonces por filtración 11,5 g de una mezcla
de 4,6-dicloro-2-etilamino-5-metiltiopirimidina y de 2,6-
dicloro-4-etilamino-5-metiltiopirimidina. Al filtrado se
le añade también 2 litros de agua. Mediante una nueva fil-
5 tración, se obtienen 36 g de 2,6-dicloro-4-etilamino-5-me-
tiltiopirimidina con un punto de fusión de 80°C.

Segunda etapa:

En un autoclave de 500 ml, se introducen 18 g de
2,6-dicloro-4-etilamino-5-metiltiopirimidina, 220 ml de
10 metanol y 40 g de amoníaco. Después de 2 horas de calenta-
miento a 130°C, se evapora la solución bajo presión reduci-
da. Mediante recristalización del residuo en una mezcla eta-
nol-agua, se obtienen 10,8 g de una mezcla que funde a
100°C. Como lo muestran la cromatografía en fase gaseosa y
15 la espectrometría de masa, esta mezcla contiene un 94,4%
de 2-amino-4-etilamino-6-cloro-5-metiltiopirimidina y 5,6%
de 6-amino-4-etilamino-2-cloro-5-metiltio pirimidina.

EJEMPLO 6:

6-Cloro-2,4-diamino-5-etiltiopirimidina.

20 Se calienta a 95°C durante 5,30 h. una mezcla de
24,6 g de ácido barbitúrico, 20 g de dietilsulfóxido, 75 ml
de ácido acético glacial y 28 ml de anhídrido acético. Des-
pués de enfriamiento, se añade en frío 175 ml de agua. El
precipitado obtenido se filtra, se lava con acetona y se
25 seca bajo presión reducida. Se obtienen así 21,7 g de 5-
dietilsulfoniobarbiturilida.

A los 21,7 g de 5-dietilsulfoniobarbiturilida se
añaden 84,4 g de oxocloruro de fósforo, 5 ml de dimetil-
anilina y se calienta la mezcla obtenida a ebullición du-
30 rante 20 horas. Después de enfriamiento a 60°C, se vierte

1 la mezcla reaccional sobre hielo y se agita durante 1 hora. Se filtra el precipitado obtenido, se seca y se cristaliza en hexano. Se obtienen así 10 g de 2,4,6-tricloro-5-etiltiopirimidina con un punto de fusión de 62-64°C.

5 En un autoclave de 500 ml, se introducen 10 g de 2,4,6-tricloro-5-etiltiopirimidina, 17 g de amoníaco y 100 g de metanol, Después de 2 horas de reacción a 100°C, se filtra el precipitado obtenido, se lava con agua y se seca bajo presión reducida. Se obtienen así 5,6 g de un
10 producto que funde a 182°C y que consiste esencialmente en 6-cloro-2,4-diamino-5-etiltiopirimidina. Este producto se caracteriza por sus espectros IR, RMN y de masa.

EJEMPLO 7:

6-Cloro-2,4-diamino-5-butiltiopirimidina.

15 En un autoclave de 500 ml, se calientan a 100°C, durante 2 horas, 120 g de metanol, 20 g de amoníaco y 17 g de 2,4,6-tricloro-5-butiltiopirimidina. Después de enfriamiento, la solución obtenida se concentra bajo presión reducida. Se lava con agua el residuo obtenido, y se le recristaliza en propanol. Se obtienen así 7 g de un producto que
20 funde a 129°C y que consiste esencialmente en 6-cloro-2,4-diamino-5-butiltiopirimidina. Este producto se caracteriza por sus espectros IR, RMN y de masa.

25 La 2,4,6-tricloro-5-butiltiopirimidina utilizada como producto de partida se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 6 para la preparación de la 2,4,6-tricloro-5-etiltiopirimidina, sustituyendo inicialmente el dietilsulfóxido por dibutilsulfóxido.

EJEMPLO 8:

30 Mezcla de 6-cloro-2,4-diamino-5-metiltiopirimidina

1 (isómero A) y 2-cloro-4,6-diamino-5-metiltiopirimidina (isó-
mero B).

5 En un autoclave de 5 litros, se introducen 2,5 litros
de metanol, 250 g de amoniaco y 250 g de 2,4,6-tricloro-5-
metiltiopirimidina. Se calienta a 100°C durante 2 horas y
se concentra bajo presión reducida la solución obtenida. Se
añade éter al residuo obtenido. La parte insoluble en éter
se separa, se lava con agua y se seca. Se obtienen así 153,7
10 g de una mezcla de isómeros A y B, en la cual el isómero A
predomina; Esta mezcla funde a 154°C y se caracteriza por
sus espectros IR y RMN.

EJEMPLO 9:

4-Amino-6-cloro-2-dietilamino-5-metiltiopirimidina.

15 En un matraz de 500 ml provisto de un refrigerante,
se calienta a ebullición durante 3 horas 100 g de tolueno,
23 g de 2,4,6-tricloro-5-metiltiopirimidina y 10,1 g de
trietilamina. Mediante concentración a presión reducida de
la solución obtenida, se obtiene un residuo que se introdu-
ce en un autoclave de 500 ml con 350 ml de metanol y 50 g
20 de amoniaco. La solución obtenida después de 2 horas de
reacción a 130°C se concentra de nuevo a presión reducida.
Se obtiene un residuo que se lava con agua y que se recrís-
taliza en una mezcla de agua-alcohol. Se obtienen así 17,5 g
de 4-amino-6-cloro-2-dietilamino-5-metiltiopirimidina con
25 un punto de fusión de 68°C, que se caracteriza por sus es-
pectros IR y RMN.

EJEMPLO 10:

2-Metilamino-4-amino-6-cloro-5-metiltiopirimidina.

30 Este compuesto se obtiene de acuerdo con el modo
operatorio del ejemplo 1, sustituyendo en la primera etapa

1 la etilamina por la metilamina. Se funde a 205°C y se caracte-
teriza por sus espectros IR y RMN.

EJEMPLO 11:

5 Mezcla de 4-metilamino-2-amino-6-cloro-5-metiltiopiri-
rimidina y 2-cloro-4-metilamino-6-amino-5-metiltiopirimi-
na.

10 Esta mezcla se obtiene de acuerdo con el modo opera-
torio del ejemplo 5, sustituyendo en la primera etapa la
etilamina por la metilamina. Se funde a 139°C y se caracte-
riza por sus espectros IR y RMN.

EJEMPLO 12:

2-Piperidino-4-amino-6-cloro-5-metiltiopirimidina.

15 Este compuesto se obtiene de acuerdo con el modo ope-
ratorio del ejemplo 1, sustituyendo en la primera etapa la
etilamina por la piperidina. Se funde a 128°C y se caracte-
riza por sus espectros IR y RMN.

EJEMPLO 13:

2-Morfolino-4-amino-6-cloro-5-metiltiopirimidina.

20 Este compuesto se obtiene de acuerdo con el modo ope-
ratorio del ejemplo 1, sustituyendo en la primera etapa la
etilamina por la morfolina. Se funde a 115°C y se caracte-
riza por sus espectros IR y RMN.

EJEMPLO 14:

25 4-Acetilamino-2-dietilamino-6-cloro-5-metiltiopiri-
midina.

30 En un matraz de 500 ml provisto de un dispositivo
refrigerador y de un aparato agitador, se colocan 250 ml de
ácido acético y 25 g de 4-amino-6-cloro-2-dietilamino-5-
metiltiopirimidina preparada como se ha indicado en el ejem-
plo 9. Se calienta hasta 50°C. Luego se introducen progre-

1 sivamente 50 ml de anhídrido acético. Después de lo cual se
calienta 30 minutos a reflujo. Luego se evapora a vacío y se
toma el residuo con agua tres veces para hidrolizar el ex-
ceso de anhídrido acético.

5 El producto bruto obtenido se recristaliza seguida-
mente en etanol. Se obtiene así un producto que funde a
72-73°C, cuyo análisis por RMN y IR confirma que se trata
de la 4-acetilamino-6-cloro-2-dietilamino-5-metiltiopirimi-
dina.

10 EJEMPLO 15:

Preparación de una mezcla de 2,4-diamino-6-cloro-5-
metiltiopirimidina y de 4,6-diamino-2-cloro-5-metiltiopiri-
midina.

15 En un autoclave de 5 litros, se introducen 1300 g
de 2,4,6-tricloro-5-metiltiopirimidina, 1700 ml de isopro-
panol y 495 g de amoníaco. Se calienta durante 5 horas a
100°C. Después de enfriamiento a temperatura ambiente, se
recoge por filtración el precipitado formado, se lava con
700 ml de isopropanol y luego con agua, y se seca. Se ob-
20 tienen así 1010 g de una mezcla de 2,4-diamino-6-cloro-5-
metiltiopirimidina (isómero llamado A a continuación) y 4,6-
diamino-2-cloro-5-metiltiopirimidina (isómero llamado B a
continuación), lo cual corresponde a un rendimiento del
93,6% con relación a la 2,4,6-tricloro-5-metiltiopirimidina
25 de partida.

30 Esta mezcla funde a 160°C. Su análisis por cromato-
grafía en capa delgada sobre sílice (elución mediante una
mezcla cloroformo/metanol 90/10), por cromatografía en fase
gaseosa junto con la espectrometría de masa, por espectrome-
tría en infrarrojos y por resonancia magnética nuclear del

1 carbono 13 muestra que contiene aproximadamente un 89% de isómero A y un 11% de isómero B.

EJEMPLO 16:

5 Preparación de la 2,4-diamino-6-cloro-5-metiltiopirimidina (isómero A).

Se disuelven 10 g de la mezcla obtenida en el ejemplo 15 en 85 ml de ácido clorhídrico concentrado. A la solución obtenida se añaden progresivamente 55 ml de agua. El precipitado formado se filtra, se lava con agua y se
10 seca. Se obtienen así 2,9 g de un producto que está constituido esencialmente por el isómero A.

EJEMPLO 17:

15 Preparación de una mezcla de 2,4-diamino-6-cloro-5-metiltiopirimidina (isómero A) + 4,6-diamino-2-cloro-5-metiltiopirimidina (isómero B) enriquecido con isómero B.

Primera etapa

En 500 ml de agua conteniendo 1,2 g de PLURONIC L 92 (agente tensoactivo no iónico constituido por un copolímero de óxido de etileno y de óxido de propileno) se dispersa
20 mediante agitación 46 g. de 2,4,6-tricloro-5-metiltiopirimidina finamente triturada. Luego se introducen en 10 minutos 170 g de una solución acuosa de amoníaco al 20%, manteniendo la temperatura a 5°C. Se deja seguidamente una noche a la temperatura ambiente, luego se filtra el precipitado
25 formado y se lava con agua. Se obtienen así 42 g de un producto que es una mezcla de los dos compuestos isómeros 4,6-dicloro-2-amino-5-metiltiopirimidina y 2,6-dicloro-4-amino-5-metiltiopirimidina, así como lo muestra en particular el análisis por resonancia magnética nuclear del carbono 13.
30

1 Segunda etapa

5 Se disuelven 40 g de la mezcla obtenida en la primera etapa en 700 ml de ácido clorhídrico concentrado. A la solución obtenida se añade 200 ml de agua. Se forma un precipitado a que se separa por filtración. Se añade al filtrado 120 ml de agua. Se forma un nuevo precipitado b que se separa por filtración. Por último se añade al filtrado 260 ml de agua y luego 200 ml de una solución $\frac{N}{10}$ de hidróxido de sodio. Se forma un precipitado c que se separa por filtración.

10 El precipitado a (peso 6 g) está constituido esencialmente por el compuesto 4,6-dicloro-2-amino-5-metiltiopirimidina. El precipitado c (peso 17,2 g) está constituido por el compuesto 2,6-dicloro-4-amino-5-metiltiopirimidina.

15 Tercera etapa

20 En un autoclave se introducen 16,5 g del precipitado c obtenido en la segunda etapa, 150 ml de isopropanol y 17 g de amoníaco. Se calienta a 100°C durante 3 horas y 15 minutos. Después de enfriamiento el precipitado formado se filtra. Se obtienen así 11,3 g de un producto que es una mezcla de los dos isómeros A y B. El contenido de isómero B de la mezcla es del 20%.

EJEMPLO 18:

25 Preparación de la 2,4-diamino-6-cloro-5-metiltiopirimidina (isómero A) y de la 4,6-diamino-2-cloro-5-metiltiopirimidina (isómero B) puros.

Los isómeros A y B se preparan por cromatografía líquida preparativa a partir de la mezcla obtenida en la tercera etapa del ejemplo 17.

30 La mezcla se pone en solución en cloroformo adiciona-

1 do con un 2,5% de etanol y la solución se introduce en ca-
beza de una columna de longitud 25 cm y diámetro interior
de 22 mm, llena de un gel de sílice con una granulometria
de 5 μ conocido bajo la denominación comercial LICHRORSORB
5 Si 60 (producto comercializado por la Sociedad Merck). Se
eluye con cloroformo adicionado con un 2,5% de etanol. Las
fracciones recogidas en la cola de la columna con ayuda de
un colector de fracciones se evaporan. Se obtiene así 2,1 g
de 6-cloro-2,4-diamino-5-metiltiopirimidina, cuyo peso de
10 fusión es de 171°C, y 0,9 g de 2-cloro-4,6-diamino-5-metil-
tiopirimidina, cuyo punto de fusión es de 270°C.

EJEMPLO 19

En este ejemplo los productos de acuerdo con la in-
vención se formulan en forma de suspensiones acuosas que
15 contienen un 5% de un agente tensoactivo denominado
"TWEEN 20".

Las cantidades de suspensiones aplicadas equivalen
a 1000 l/ha, y las diluciones realizadas se calculan de
forma que se aporten las cantidades de materia activa siguien-
20 tes:

$$\begin{cases} D_1 = 2,5 \text{ Kg/ha} \\ D_2 = 10 \text{ Kg/ha} \end{cases}$$

Las suspensiones se aplican por pulverización bien
sea sobre plantas con una edad de 10 días, lo cual permite
25 estudiar la acción de pos-emergencia de los productos, o
sobre simientes depositadas en la superficie del suelo, lo
cual permite estudiar la acción de pre-emergencia. Estas si-
mientes se recubren con 2 cm de tierra justo después de la
aplicación.

30 Las plantas y granos se disponen en contenedores de

1 plástico de 18x12x5 cm llenados con una tierra standard com-
puesta por 3 partes de arena, 1 parte de mantillo y una
parte de arcilla. Después del tratamiento, los contenedores
5 se colocan sobre un estante de riego automático en un in-
vernadero mantenido a 22°C y con un porcentaje de higrone-
tria del 70%.

Las plantas sometidas a los ensayos son el trigo
TRITICUM SP, la judía PHASEOLUS SP, la remolacha BETA SP,
la mostaza SINAPIS SP, el cardillo TARAXACUM SP y el maiz
10 ZEA SP.

Se obtienen los resultados 14 días después del trata-
miento para los ensayos de pos-emergencia y 21 días después
del tratamiento para los ensayos de pre-emergencia.

15 Los resultados se agrupan en la tabla No. I. En esta
tabla la eficacia herbicida de los compuestos de acuerdo
con la invención respecto a las plantas ensayadas se expre-
san mediante una cifra que representa el porcentaje de des-
trucción de las plantas en los lotes tratados. Este porcen-
taje se evalua tomando como referencia las plantas de lotes
20 testigos no tratados. La cifra 0 indica pues que el estado
de las plantas es el mismo en los lotes tratados y en los
lotes testigos, la cifra 100 que las plantas estan comple-
tamente destruidas en los lotes tratados, lo cual correspon-
de a la eficacia máxima.

25 EJEMPLO 20:

Se realizan los ensayos como en el ejemplo 19. Solo
cambian las dosis de materia activa aplicadas. Estas dosis
son las siguientes:

30 { D₁ = 0,312 kg/ha
{ D₂ = 0,625 kg/ha
{ D₃ = 1,25 kg/ha.

1 { $D_4 = 2,5 \text{ kg/ha}$
 { $D_5 = 5 \text{ kg/ha}$

5 Los resultados se reagrupan en las tablas II y III.
Las cifras que figuran en estas tablas representan las energías vegetativas de las plantas de los lotes tratados, expresadas en porcentaje de la energía vegetativa de las plantas testigos no tratadas. La cifra 100 indica pues que la energía vegetativa de las plantas de los lotes tratados es idéntica a la de las plantas de las testigo, la cifra 0 que las plantas estan completamente destruidas en los lotes tratados.

10 En las tablas II y III figuran igualmente los resultados relativos a un herbicida de referencia (Clortoluron).

EJEMPLO 21:

15 Se realizan los ensayos como en el ejemplo 19, con las dosis siguientes de materia activa:

$D_1 = 0,312 \text{ kg/ha}$
 $D_2 = 0,625 \text{ kg/ha}$
 $D_3 = 1,25 \text{ kg/ha}$
20 $D_4 = 2,5 \text{ kg/ha}$

 Las plantas sometidas a los ensayos son el trigo TRITICUM SP, la cebada ORDEUM SP, la avena AVENA SP, el arroz ORYZA SP, el algodón GOSSYPIUM SP, la setaria SETARIA SP, el panizo PANICUM SP, la digitaria PASPALUM SP y la soja.
25 El compuesto de acuerdo con la invención ensayado es el del ejemplo 8.

 Los resultados obtenidos se reagrupan en la tabla IV. El significado de las cifras de la tabla IV es el mismo que el de las cifras de la tabla I. La cifra 0 indica que el estado de las plantas es el mismo en los lotes
30

1 tratados y en los lotes testigos, la cifra 100 que las plantas estan completamente destruidas en los lotes tratados.

EJEMPLO 22:

5 El producto del ejemplo 8 se aplica en campo libre, por pulverización, sobre las plantas cultivadas (trigo, calabacin, cebada, haba, soja, girasol, colza, maíz, avena, guisante, tomate) y las plantas adventicias indeseables (quenopodio, amaranto, hierba mora, mercurial, cerraña, enredadera, hierba cana, setaria), bien sea en pre-recogida
10 de las plantas inmediatamente después de sembradas, o de pos-recogida de las plantas 15 días después de haberlas sembrado. Las dosis de producto aplicadas son 2,5 o 5 kg/ha.

15 Los resultados se anotan cada 7, 14 y 100 días después del tratamiento (D + 7; D + 14; D + 100). Estos resultados se consignan en la tabla V. Las cifras que figuran en esta tabla indican, en el caso de las plantas cultivadas, la energia vegetativa de las plantas de las parcelas tratadas con relación a la de las plantas de las parcelas testigo
20 no tratadas y, en el caso de las plantas adventicias, el porcentaje de destrucción de las plantas en las parcelas tratadas, evaluándose este porcentaje tomando como referencia las plantas de parcelas testigos no tratadas.

25 Para una planta cultivada, la nota 100 significa pués que la energia vegetativa de la planta es la misma en las parcelas tratadas y en las parcelas testigos y la nota 0 que la planta está completamente destruida en las parcelas tratadas.

30 Para una planta adventicia, la nota 0 significa que el estado de la planta es el mismo en las parcelas tratadas y en las parcelas testigos y la nota 100 que la planta está

1 completamente destruida en las parcelas tratadas.

EJEMPLO 23:

5 El producto del ejemplo 8 se aplica mediante pulverización sobre cultivos de trigo de otoño de la variedad Lutin, en diferentes fases de cultivo (pre-emergencia, 3 hojas, amacollamiento, final del amacollamiento). Las dosis de producto aplicadas son 0,625 o 1,25 Kg/ha.

10 Cada 20, 22, 35, 65 y 100 días después del tratamiento según los casos (ver a este respecto la tabla VI), se examina el efecto del tratamiento por una parte sobre la planta cultivada (trigo), por otra parte sobre las plantas adventicias indeseables (verónica, poa, cola de zorra, murajes, bolsa de pastor).

15 En ningún caso se ha registrado fitotoxicidad respecto al trigo. En la tabla VI se han reagrupado los resultados relativos a los porcentajes de destrucción de las plantas adventicias. La nota 0 corresponde a una planta indemne, la nota 100 a una planta completamente destruida.

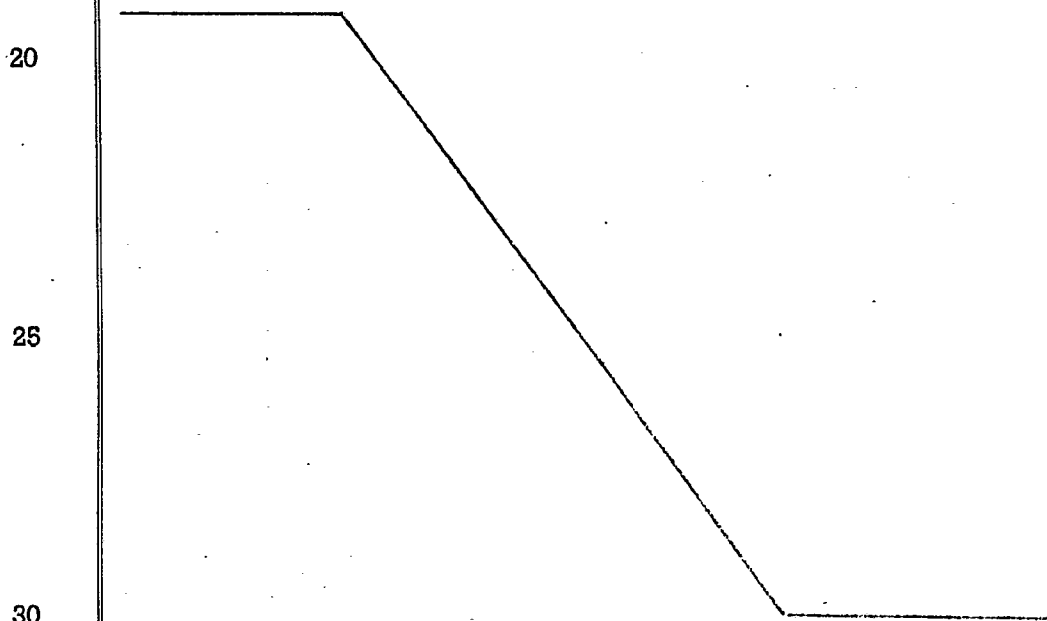


Tabla I

EFICACIA EN PORCENTAJE DE DESTRUCCION -

Produc- tos del ejemplo	POS-EMERGENCIA												PRE-EMERGENCIA											
	D ₁ = 2,5 kg/ha						D ₂ = 10 kg/ha						D ₁ = 2,5 kg/ha						D ₂ = 10 kg/ha					
	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma
	D ₁ = 2,5 kg/ha						D ₂ = 10 kg/ha						D ₁ = 2,5 kg/ha						D ₂ = 10 kg/ha					
1	70	100	-	100	100	70	75	100	-	100	100	100	0	0	0	0	0	0	15	50	100	100	100	0
2	15	75	-	100	100	50	100	100	-	100	100	70	15	0	100	100	100	0	50	50	100	100	100	0
3	20	70	-	100	100	70	70	50	-	100	100	100	0	0	100	100	100	0	50	50	100	100	100	0
4	20	50	-	100	100	15	50	50	-	100	100	15	0	0	100	10	100	0	0	0	100	100	100	0
5	0	0	100	100	100	0	65	20	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	20	50	100	100	100	15	50	70	100	100	100	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	15	0	100	100	100	0	60	0	100	100	100	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	15	100	100	100	100	0	100	100	100	100	100	15	15	0	100	20	100	0	45	80	100	100	100	0
9	100	100	100	100	100	50	100	100	100	100	100	100	50	100	100	100	100	0	75	75	100	100	100	0
10	70	75	100	100	-	50	75	100	100	100	-	60	50	70	10	75	-	0	100	100	100	100	-	0
11	0	0	0	0	-	0	15	15	50	50	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	-	0
12	10	15	70	100	15	0	50	100	75	100	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	0	50	100	10	100	0	50	50	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	50	80	100	100	100	0	100	90	100	100	100	50	0	0	100	100	100	0	0	0	100	100	100	0

1

5

10

15

20

25

30

POOR QUALITY

1
5
10
15
20
25
30

Tabla I

EFICACIA EN PORCENTAJE DE DESTRU

Produc- tos del ejemplo	POS-EMERGENCIA															
	D ₁ = 2,5 kg/ha						D ₂ = 10 kg/ha						D ₁ = 2,5 kg/t			
	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	mc
1	70	100	-	100	100	70	75	100	-	100	100	100	0	0	0	
2	15	75	-	100	100	50	100	100	-	100	100	70	15	0	100	10
3	20	70	-	100	100	70	70	50	-	100	100	100	0	0	100	10
4	20	50	-	100	100	15	50	50	-	100	100	15	0	0	100	1
5	0	0	100	100	100	0	65	20	100	100	100	0	0	0	0	
6	20	50	100	100	100	15	50	70	100	100	100	70	-	-	-	
7	15	0	100	100	100	0	60	0	100	100	100	0	-	-	-	
8	15	100	100	100	100	0	100	100	100	100	100	15	15	0	100	2
9	100	100	100	100	100	50	100	100	100	100	100	100	50	100	100	10
10	70	75	100	100	-	50	75	100	100	100	-	60	50	70	10	7
11	0	0	0	0	-	0	15	15	50	50	-	0	0	0	0	
12	10	15	70	100	15	0	50	100	75	100	50	50	0	0	0	
13	0	50	100	10	100	0	50	50	100	100	100	0	0	0	0	
14	50	80	100	100	100	0	100	90	100	100	100	50	0	0	100	100

POOR QUALITY

EFICACIA EN TORCENTAJE DE DESTRUCCION

OS-EMERGENCIA		PRE-EMERGENCIA																	
/ha		D ₂ = 10 kg/ha						D ₁ = 2,5 kg/ha						D ₂ = 10 kg/ha					
Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma
100	70	75	100	-	100	100	100	0	0	0	0	0	0	15	50	100	100	100	0
100	50	100	100	-	100	100	70	15	0	100	100	100	0	50	50	100	100	100	0
100	70	70	50	-	100	100	100	0	0	100	100	100	0	50	50	100	100	100	0
100	15	50	50	-	100	100	15	0	0	100	10	100	0	0	0	100	100	100	0
100	0	65	20	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100	15	50	70	100	100	100	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100	0	60	0	100	100	100	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100	0	100	100	100	100	100	15	15	0	100	20	100	0	45	80	100	100	100	0
100	50	100	100	100	100	100	100	50	100	100	100	100	0	75	75	100	100	100	0
-	50	75	100	100	100	-	60	50	70	10	75	-	0	100	100	100	100	-	0
-	0	15	15	50	50	-	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	-	0
15	0	50	100	75	100	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
00	0	50	50	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
00	0	100	90	100	100	100	50	0	0	100	100	100	0	0	0	100	100	100	0

**POOR
QUALITY**

Tabla No. II

APLICACION DE POS-EMERGENCIA

ENERGIA VEGETATIVA EN PORCENTAJE DE TESTIGOS

Productos del ejemplo.	D ₁ = 0,312 kg/ha						D ₂ = 0,625 kg/ha						D ₃ = 1,25 kg/ha					
	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma
1	-	-	-	-	-	-	70	95	0	0	0	100	70	60	0	0		
2	-	-	-	-	-	-	100	100	75	82	57	100	100	100	17	27		
3	-	-	-	-	-	-	52	52	0	0	0	75	33	29	0	0		
4	-	-	-	-	-	-	92	100	5	5	0	92	95	95	0	0	0	0
8	84	38	8	46	76	100	24	5	0	0	0	100	5	0	0	0	0	0
9	90	58	0	5	0	91	73	40	0	0	0	89	58	16	0	0	0	0
14	50	40	0	40	0	100	40	30	0	20	0	100	30	10	0	10	0	0
Clortoluron (herbicida de referencia)													87,5	22,5	7,5	0	0	0

1
5
10
15
20
25
30

POOR QUALITY

APLICACION DE POS-EMERGENCIA

GIA VEGETATIVA EN PORCENTAJE DE TESTIGOS

kg/ha		D ₂ = 0,625 kg/ha					D ₃ = 1,25 kg/ha					D ₄ = 2,5 kg/ha					D ₅ = 5 kg/ha									
os	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma
-	-	-	70	95	0	0	0	100	70	60	0	0	0	91	60	80	0	0	0	82	25	47	0	0	0	80
-	-	100	100	75	82	57	100	100	100	17	27	0	100	100	100	12	4	0	100	70	97	0	0	0	100	
-	-	52	52	0	0	0	75	33	29	0	0	0	77	8	16	0	0	0	34	27	4	0	0	0	34	
-	-	92	100	5	5	0	92	95	95	0	0	0	85	85	100	0	0	0	80	78	88	0	0	0	65	
5	76	100	24	5	0	0	100	5	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
5	0	91	73	40	0	0	0	89	58	16	0	0	0	90	33	5	0	0	0	64	-	-	-	-	-	-
0	0	100	40	30	0	20	0	100	30	10	0	10	0	100	10	0	0	0	0	100	-	-	-	-	-	-
								87,5	22,5	17,5	0	0	17,5	0,5	17,5	0	0	0	52,5							

Tabla No. III

APLICACION DE ANTES DE BROTAR
ENERGIA VEGETATIVA EN PORCENTAJE DE TESTIGOS

Productos del Ejemplo	D ₁ = 0,512 Kg/ha			D ₂ = 0,525 Kg/ha			D ₃ = 1,25 Kg/ha			D ₄ = 2,5 Kg/ha			D ₅ = 5 kg/ha														
	Tr	Ju	Re	Tr	Ju	Re	Tr	Ju	Re	Tr	Ju	Re	Tr	Ju	Re												
1	-	-	-	100	100	7	40	0	100	100	100	5	6	0	100	100	100	0	0	100							
2	-	-	-	100	100	75	82	57	100	100	17	27	0	100	100	100	12	4	0	100	70	97	0	0	100		
3	-	-	-	85	100	75	17	35	100	100	80	35	17	100	100	72	25	10	20	85	100	100	7	7	0	93	
4	-	-	-	100	100	100	100	100	100	100	75	20	25	100	100	95	100	80	20	100	100	100	75	48	5	100	
8	70	50	6	18	2	100	94	32	1	0	0	100	76	13	0	0	100	82	9	0	0	100	74	23	0	0	86
9	100	100	0	0	0	100	100	90	0	0	0	80	48	21	0	0	78	25	10	0	0	73	-	-	-	-	
Clortolu- ron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	85	100	85	12	100	100	80	78	78	5	95	-	-	-	-	

1

5

10

15

20

25

30

POOR
QUALITY

Tabla No. III

APLICACION DE ANTES DE BROTA

ENERGIA VEGETATIVA EN PORCENTAJE

Productos del Ejemplo	D ₁ = 0,312 Kg/ha						D ₂ = 0,625 Kg/ha						D ₃ = 1,25 Kg/ha					
	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma
1	-	-	-	-	-	-	100	100	7	40	0	100	100	100	5	6	0	1
2	-	-	-	-	-	-	100	100	75	82	57	100	100	100	17	27	0	1
3	-	-	-	-	-	-	85	100	75	17	35	100	100	100	80	35	17	1
4	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100	75	100	25	1
8	70	50	6	18	2	100	94	32	1	0	0	100	76	13	0	0	0	1
9	100	100	0	0	0	100	100	90	0	0	0	80	48	21	0	0	0	1
Clortoluron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	85	100	85	125	1

1
5
10
15
20
25
30

APLICACION DE ANTES DE BROTAR

ENERGIA VEGETATIVA EN PORCENTAJE DE TESTIGOS

Kg/ha			D ₂ = 0,525 Kg/ha						D ₃ = 1,25 Kg/ha						D ₄ = 2,5 Kg/ha						D ₅ = 5 kg/ha					
s	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma	Tr	Ju	Re	Mos	Car	Ma
-	-	-	100	100	7	40	0	100	100	100	5	6	0	100	100	100	0	2	0	100	100	100	0	0	0	100
-	-	-	100	100	75	82	57	100	100	100	17	27	0	100	100	100	12	4	0	100	70	97	0	0	0	100
-	-	-	85	100	75	17	35	100	100	100	80	35	17	100	100	72	25	10	20	85	100	100	7	7	0	93
-	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100	75	100	25	100	100	95	100	80	20	100	100	100	75	48	5	100
8	2	100	94	32	1	0	0	100	76	13	0	0	0	100	82	9	0	0	0	100	74	23	0	0	0	86
0	100	100	90	0	0	0	80	48	21	0	0	0	78	25	19	0	0	0	73	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	85	100	85	12,5	100	100	80	78	78	5	95	-	-	-	-	-	-

TABLA No. IV

FORCENTAJE DE DESTRUCCION DE LAS PLANTAS

APLICACION ANTES DE BROSTAR

Producto del ejemplo 8 dosis en Kg/ha.	PLANTAS TRATADAS								
	TRIGO	CEBADA	AVENA	SOJA	ARROZ	ALGODON	PANIZO	SETARIA	DIGITARIA
- D ₁ = 0,312	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- D ₂ = 0,625	0	0	8	0	0	0	0	0	0
- D ₃ = 1,25	0	0	31	5	0	0	12	10	9
- D ₄ = 2,5	0	10	52	65	0	0	22	40	25

APLICACION DESPUES DE BROSTAR

Producto del ejemplo 8 dosis en Kg/ha	PLANTAS TRATADAS								
	TRIGO	CEBADA	AVENA	SOJA	ARROZ	ALGODON	PANIZO	SETARIA	DIGITARIA
- D ₁ = 0,312	10	11	32	100	32	33	100	92	47
- D ₂ = 0,625	40	40	50	100	30	55	100	100	67
- D ₃ = 1,25	32	47	65	100	30	87	100	100	75
- D ₄ = 2,5	47	82	95	100	40	90	100	100	100

1

5

10

15

20

25

30

**POOR
QUALITY**

TABLA No. IV

PORCENTAJE DE DESTRUCCION DE LAS PLANTAS

APLICACION ANTES DE BROTAR

Producto del ejemplo 8 dosis en Kg/ha.	PLANTAS TRATADAS				
	TRIGO	CEBADA	AVENA	SOJA	ARIZONA
- D ₁ = 0,312	0	0	0	0	
- D ₂ = 0,625	0	0	8	0	
- D ₃ = 1,25	0	0	31	5	
- D ₄ = 2,5	0	10	52	65	

APLICACION DESPUES DE BROTAR

Producto del ejemplo 8 dosis en Kg/ha	PLANTAS TRATADAS				
	TRIGO	CEBADA	AVENA	SOJA	ARIZONA
- D ₁ = 0,312	10	11	32	100	3
- D ₂ = 0,625	40	40	50	100	3
- D ₃ = 1,25	32	47	65	100	3
- D ₄ = 2,5	47	82	95	100	4

PORCENTAJE DE DESTRUCCION DE LAS PLANTAS

APLICACION ANTES DE BROTAR

3 PLANTAS TRATADAS								
TRIGO	CEBADA	AVENA	SOJA	ARROZ	ALGODON	PANIZO	SETARIA	DIGITARIA
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	8	0	0	0	0	0	0
0	0	31	5	0	0	12	10	9
0	10	52	65	0	0	22	40	25

APLICACION DESPUES DE BROTAR

3 PLANTAS TRATADAS								
TRIGO	CEBADA	AVENA	SOJA	ARROZ	ALGODON	PANIZO	SETARIA	DIGITARIA
10	11	32	100	32	33	100	92	47
40	40	50	100	30	55	100	100	67
32	47	65	100	30	87	100	100	75
47	82	95	100	40	90	100	100	100

Tabla No. V

Produc- to del ejemplo	Dosis	Fecha de siem- brado	PLANTA CULTIVADA/ ENERGIA VEGETATIVA										PLANTA ADVERTICIA/ % DE DESTRUCCION										
			TRI- GO	CA- BA- DA	CE- BA- DA	SO- JA	GI- RA SOL	CO- ZA	MAL- Z	VE- NA	A- TES	GUI- SAN	TO- TES	NO- RAN- CHO	H. ME- RA	H. ME- RA	CE- RE- DA	CE- RE- DA	H. NA- NA	H. NA- NA	SETARIA		
																					ANTES DE BROTAR	DESPUES DE BROTAR	
8	2,5 Kg/ha	D + 14	100	90	100	90	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	
		D + 100	0	0	0	0	20	0	100	0	0	0	80	100	100	100	100	100	100	100	100	30	30
	5 Kg/ha	D + 14	70	50	20	90	30	0	0	90	-	70	100	90	100	100	100	100	100	100	100	-	-
		D + 100	0	0	0	0	0	0	0	100	-	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2,5 Kg/ha	D + 7	50	20	70	60	10	0	30	60	0	50	30	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-
		D + 100	60	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
5 Kg/ha	D + 7	50	10	50	0	0	0	0	0	0	40	0	100	100	100	100	100	100	100	100	-	60	
	D + 100	80	5	60	0	0	0	0	0	100	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	

1

5

10

15

20

25

30

POOR
QUALITY

Tabla No. V

PLANTA CULTIVADA/ ENERGIA VEGETATIVA													
Produc- to del ejemplo	Dosis	Fechas de ano- tación	TRI- GO	CALACEBA- CIN	CEBA- DA	HABA	SOJA	GI- RA SOL	COL ZA	MAIZ	A- VE NA	GUL- SAN TES	
8	2,5 Kg/ ha	D + 14	100	90	100	-	90	80	100	100	100	100	
		5 Kg/ha	D+100	0	0	0	-	0	20	0	100	0	0
			D+14	70	50	20	90	0	30	0	90	-	70
	5 Kg/ha	D+100	0	0	0	0	0	0	0	0	100	-	0
		2,5 Kg/ ha	D + 7	50	20	70	60	0	10	10	60	50	50
			D + 14	80	0	60	100	0	30	30	80	70	50
			D + 100	60	0	0	0	0	0	0	100	0	0
		5 Kg/ha	D+ 7	50	10	50	-	0	0	0	50	40	0
			D+14	80	5	60	0	0	0	0	100	60	0
			D+100	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0

**POOR
QUALITY**

CULTIVADA/ ENERGIA VEGETATIVA														PLANTA ADVENTICIA/ % DE DESTRUCCION			
CALACEBA- BA- CIN	DA	HABA	SOJA	GI- RA SOL	COL ZA	MAIZ	A- VE NA	GUI- SAN TES	TO MA TES	QUE NO DIOTO	A- MA RAN	H. MO RA	MER CU RAL	CE RR JA	EN- RE DA DE RA	H. CA- NA	SETARIA
90	100	-	90	80	100	100	100	100	80	100	100	100	100	100	20	100	-
0	0	-	0	20	0	100	0	0	0	80	100	100	100	100	20	100	30
50	20	90	0	30	0	90	-	70	100	90	100	100	100	100	80	100	100
0	0	0	0	0	0	100	-	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100
20	70	60	0	10	10	60	50	50	40	100	100	100	100	100	10	100	-
0	60	100	0	30	30	80	70	50	50	100	100	100	100	100	30	100	-
0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	100	100	100	100	100	50	100	60
10	50	-	0	0	0	50	40	0	35	100	100	100	100	100	-	100	-
5	60	0	0	0	0	100	60	0	15	100	100	100	100	100	-	100	-
0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	100	100	100	100	100	-	100	-

POOR
QUALITY

Tabla No. VI

PORCENTAJE DE DESTRUCCION DE LAS PLANTAS

FASES del TRIGO	DOSIS en KG/ha	FECHA DE ANOTACION	PLANTAS ADVENTICIAS				
			VERONICA (Veronica)	PATURIN (Poa)	COLA DE ZORRA (Alopecurus)	MURAJES (Stellaria)	BOLSA DE PASTOR (Capsella)
ANTES DE BROSTAR	1,25	D + 35	86	-	47	100	-
		D + 65	100	80	52	100	-
		D + 100	98	88	62	100	100
3 HOJAS	0,625	D + 22	86	41	63	78	80
		D + 35	91	-	70	70	100
		D + 22	91	100	70	100	100
		D + 35	98	-	82	100	100
AMACOLLAMIENTO	1,25	D + 20	85	70	-	80	90
FINAL DEL AMACOLLAMIENTO	1,25	D + 22	80	-	-	80	90

1

5

10

15

20

25

30

POOR QUALITY

Tabla No. VI

PORCENTAJE DE DESTRUCCION DE

FASES del TRIGO	DOSIS en Kg/ha	FECHA DE ANOTACION	PLANTAS AD		
			VERONICA (Veronica)	PATURIN (Poa)	C (
ANTES DE BROTAR	1,25	D + 35	86	-	
		D + 65	100	80	
		D + 100	98	88	
3 HOJAS	0,625	D + 22	86	41	
		D + 35	91	-	
	1,25	D + 22	91	100	
		D + 35	98	-	
AMACOLLAMIENTO	1,25	D + 20	85	70	
FINAL DEL AMA COLLAMIENTO	1,25	D + 22	80	-	

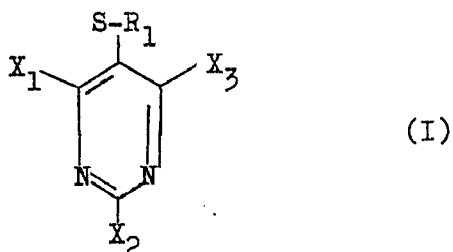
**POOR
QUALITY**

PORCENTAJE DE DESTRUCCION DE LAS PLANTAS

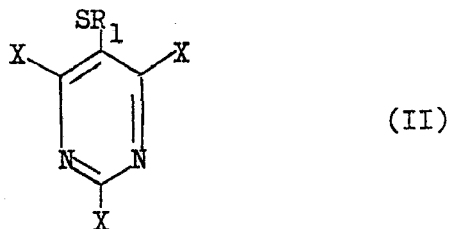
FECHA DE ANOTACION	PLANTAS ADVENTICIAS				
	VERONICA (Veronica)	PATURIN (Poa)	COLA DE ZORRA (Alopecurus)	MURAJES (Stellaria)	BOLSA DE PASTOR (Capsella)
D + 35	86	-	47	100	-
D + 65	100	80	52	100	-
D + 100	98	88	62	100	100
D + 22	86	41	63	78	80
D + 35	91	-	70	70	100
D + 22	91	100	70	100	100
D + 35	98	-	82	100	100
D + 20	85	70	-	80	90
D + 22	80	-	-	80	90

REIVINDICACIONES

1
5
1. - Procedimiento de preparación de nuevas 5-alquiltiopirimidinas de fórmula (I)



en la cual R₁ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, X₁ es un átomo de cloro o de bromo, X₃ es un grupo NH₂ y X₂ es un grupo N $\begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ en donde R₂ y R₃ son grupos alquilo idénticos R' caracterizado porque se hace reaccionar una 2,4,6-trihalo-5-alquiltiopirimidina de fórmula:



en la cual X es un átomo de cloro o bromo y R₁ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, con una amina terciaria de fórmula N(R')₃ y luego se condensa la 4,6-dihalo-5-alquiltiopirimidina así obtenida con amoníaco.

2. - Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS 5-ALQUILTIOPIRIMIDINAS.

Todo tal y como se reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de treinta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 de Abril 1979
BERNARDO UNGRIA