



⑯

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑯ Numéro de dépôt: 78400062.2

⑯ Date de dépôt: 21.07.78

⑯ Int. Cl. 2: C 07 D 239/48, A 01 N 9/22  
//C07D239/46

⑯ Priorité: 28.07.77 FR 7723222  
05.02.78 FR 7804207

⑯ Date de publication de la demande:  
07.02.79 Bulletin 79/3

⑯ Etats contractants désignés:  
BE CH DE FR GB LU NL

⑯ Demandeur: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN  
Service Propriété Industrielle  
Tour Manhattan Cédex 21  
F-92087 Paris La Défense. (FR)

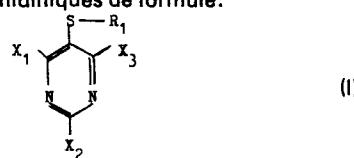
⑯ Inventeur: Balde, Daniel  
13 rue Charles Friedel  
Paris 20ème. (FR)

⑯ Inventeur: Boutemy, Gérard Emile Marcel  
Le Clos d'Artois Oncy-sur-Ecole  
F-91490 Milly la Forêt. (FR)

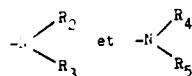
⑯ Mandataire: Houssin, Jean  
Produits Chimiques UGINE KUHLMANN et al  
Service Propriété Industrielle Tour  
Manhattan Cedex 21  
F-92087 Paris la Défense. (FR)

⑯ Amino-2 (ou -4) alkylthio-5 pyrimidines, leurs procédés de préparation et leur application comme herbicides.

⑯ Composés pyrimidiniques de formule:



dans laquelle R<sub>1</sub> est un groupe alkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone, l'un des substituants X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> est un atome de chlore ou de brome, de préférence un atome de chlore, et les deux autres sont respectivement des groupes



dans lesquels R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, cycloalkyle, aryle, aryle substitué ou



EP 0 000 681 A1

R étant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, ou forment ensemble avec l'atome

d'azote auquel ils sont liés un radical hétérocyclique azoté autre que les radicaux pipérazino et pipérazino substitué, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, cycloalkyle, aryle, aryle substitué ou



R étant tel que défini ci-dessus, ou forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un radical hétérocyclique azoté autre que les radicaux pipérazino et pipérazino substitué, l'un au moins des groupes



et leur salis avec les acides minéraux ou organiques  
Procédé de préparation des composés de la formule (I).  
Ces composés sont des herbicides.

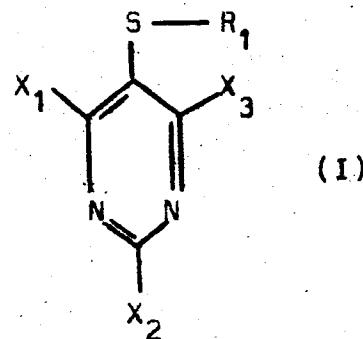
**TITRE MODIFIÉ**  
voir page de garde

Amino-2 (ou-4) alkylthio-5 pyrimidines herbicides

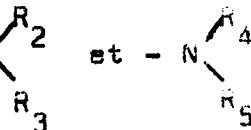
La présente invention a pour objet de nouvelles alkylthio-5 pyrimidines portant un groupe amino ou acylamino, leurs procédés de préparation et leur application en tant qu'herbicides.

5 Il est déjà connu des dérivés de la pyrimidine herbicides (voir par exemple les brevets français 2.031.422, 2.317.291, 2.119.234, et 2.137.933), mais ces dérivés ne portent jamais simultanément un groupe alkylthio en position 5 et un groupe amino ou acylamino.

10 Les nouvelles alkylthio-5 pyrimidines selon l'invention peuvent être représentées par la formule générale :



15 dans laquelle R<sub>1</sub> est un groupe alkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone, l'un des substituants X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> est un atome de chlore ou de brome, de préférence un atome de chlore, et les deux autres sont respectivement des groupes -N<sub>2</sub><sup>2</sup> et -N<sub>3</sub><sup>4</sup>

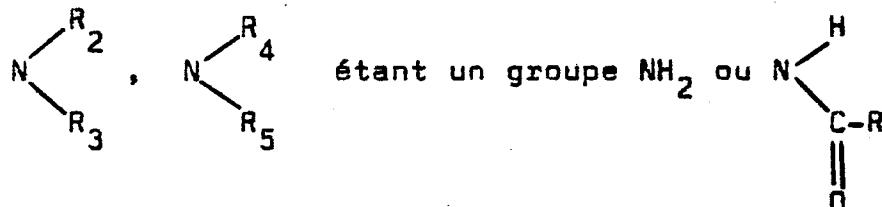


dans lesquels

$R_2$  et  $R_3$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, cycloalkyle, aryle, aryle substitué ou  $-\overset{\underset{O}{\parallel}}{C}-R$ , R étant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, ou forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un radical hétérocyclique azoté autre que les radicaux pipérazino et pipérazino substitué,  $R_4$  et  $R_5$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, des atomes

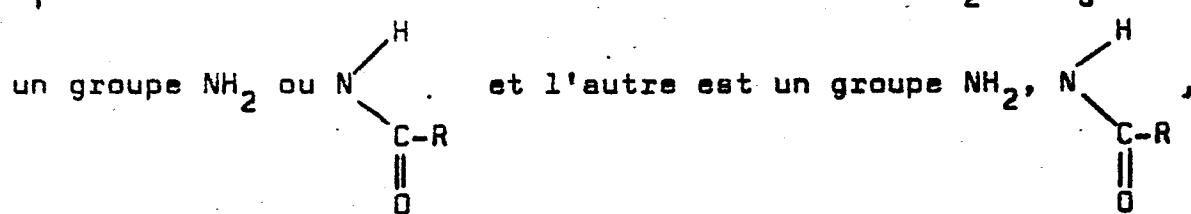
10 d'hydrogène ou des groupes alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, cycloalkyle, aryle, aryle substitué ou  $-\overset{\underset{O}{\parallel}}{C}-R$ , R étant tel que

15 défini ci-dessus, ou forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un radical hétérocyclique azoté autre que les radicaux pipérazino et pipérazino substitué, l'un au moins des groupes



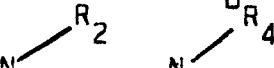
Dans les définitions données ci-dessus pour  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , cycloalkyle est de préférence cyclohexyle et aryle est de préférence phényle. Comme exemples de radicaux 20 hétérocycliques azotés on peut citer les radicaux pipéridino, morpholino et diméthyl-2,6 morpholino.

Bien que la présente invention concerne les composés de formule (I) dans leur ensemble, elle a plus particulièrement pour objet ceux de ces composés pour lesquels 25  $X_1$  est un atome de chlore, l'un des substituants  $X_2$  et  $X_3$  est

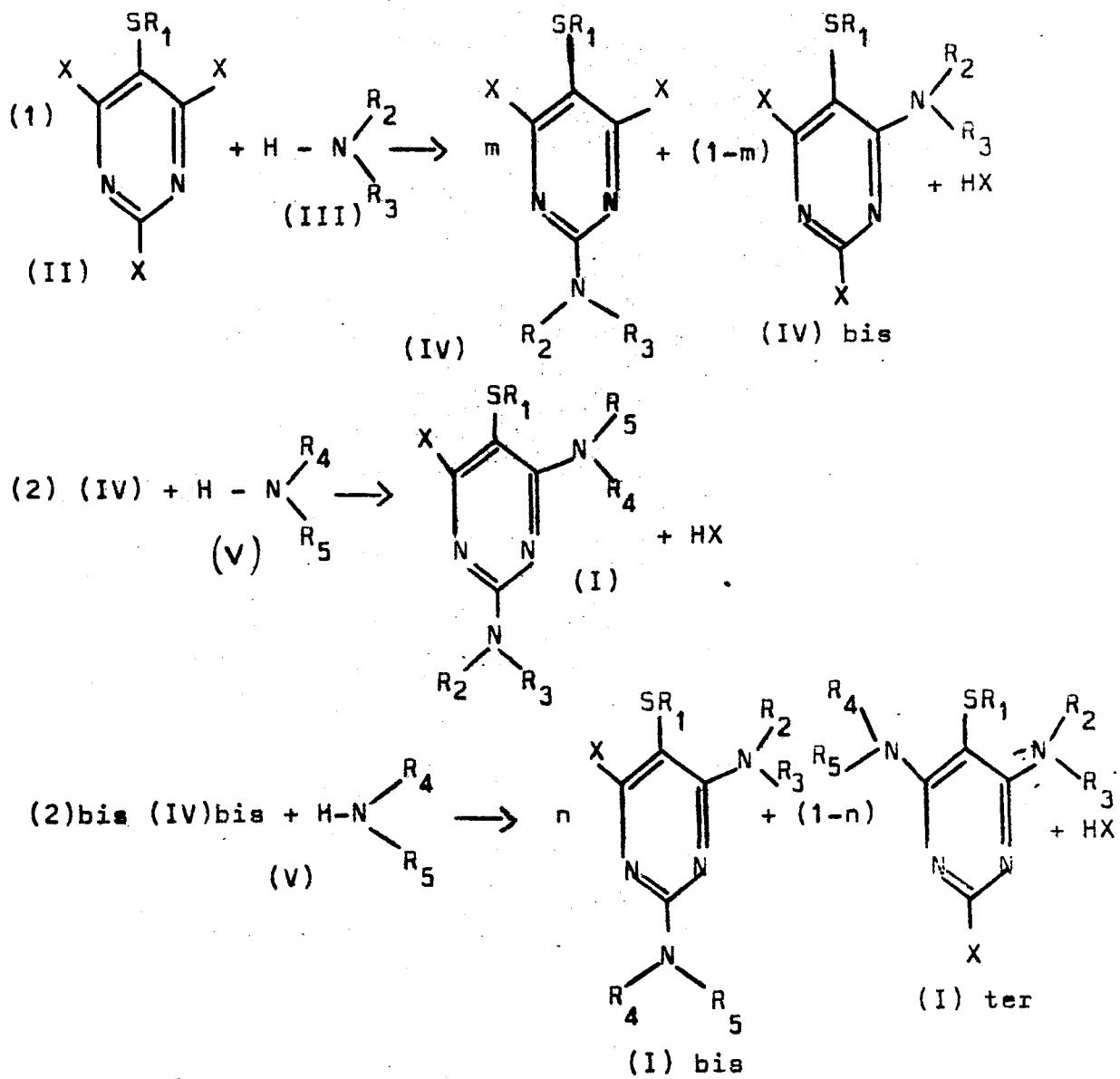


monoalkylamino ou dialkylamino dans lesquels les chaînes alkyle ont 1 à 5 atomes de carbone, pipéridino ou morpholino.

Les composés de formule (I) dans lesquels  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  ne sont pas  $-C-R$  et dans lesquels donc l'un au moins

5 des groupes  $N$   ,  $N$   est un groupe  $NH_2$  peuvent être

préparés par condensation d'une trihalo-2,4,6 alkylthio-5 pyrimidine de formule (II) avec un composé de formule (III) et condensation de la dihalo-4,6 (ou-2,6) alkylthio-5 pyrimidine de formule (IV) ou (IV) bis ainsi obtenue avec un composé 10 de formule (V), suivant le schéma réactionnel :



0000681

Dans les formules (II) à (V), X est un atome atome de chlore ou de brome et R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> ont les mêmes significations que dans la formule (I), excepté, pour R<sub>2</sub> à R<sub>5</sub>, la signification -C-R. L'un au moins des composés

||

0

5 (III) et (V) est donc obligatoirement l'ammoniac. m et n sont des nombres supérieurs à 0 et inférieurs à 1.

Les trihalo-2,4,6 alkylthio-5 pyrimidines de formule (II) sont des produits connus. Elles peuvent être préparées par exemple par le procédé décrit dans le brevet 10 français 1.549.494 demandé le 31 octobre 1967.

Les réactions de condensation (1), (2) et (2) bis peuvent être effectuées soit en milieu aqueux, soit en milieu solvant organique, soit encore dans un milieu mixte eau + solvant organique. Comme solvants organiques utilisables on 15 peut citer en particulier, sans que cela soit limitatif, le toluène, le méthanol, des cétones aliphatiques comme l'acétone, la méthyléthylcétone ou la diéthylcétone, le diméthylformamide ou un excès du composé (III) ou (V), lorsque celui-ci est une amine.

20 Les réactions de condensation (1), (2) et (2) bis sont effectuées en présence d'un agent basique susceptible de fixer l'acide halohydrique HX formé dans la réaction. Comme agents basiques utilisables on peut citer, par exemple, les hydroxydes alcalins, l'ammoniaque, ou un excès des composés 25 de formule (III) ou (V).

Les réactions (1), (2) et (2) bis sont effectuées à une température qui est fonction en particulier du solvant utilisé. De manière générale la réaction (1) est effectuée entre 0 et 150°C. Elle peut donc être réalisée à une température inférieure à la température ordinaire, par exemple entre 0 et 10°C, ou à une température supérieure à la température ordinaire, par exemple entre 100 et 150°C. Les réactions (2) et (2) bis ne peuvent être réalisées à des températures aussi

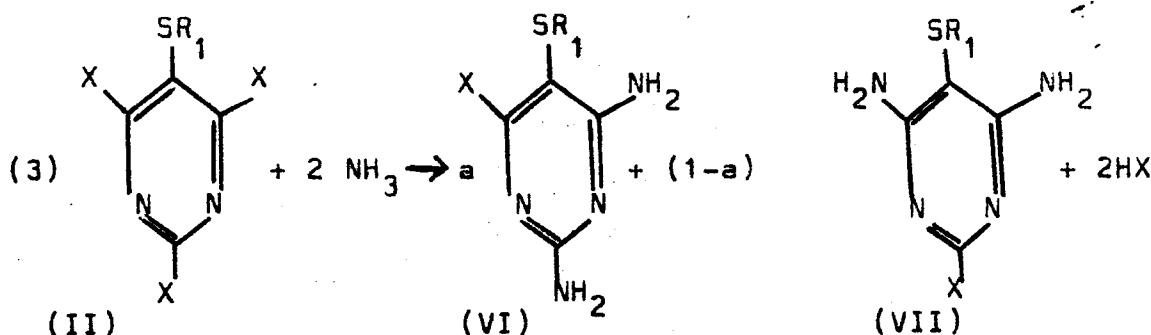
0000681

basses que celles utilisables pour la réaction (1). Elles sont effectuées en général entre 100 et 150°C. Selon la température et le solvant utilisés, les réactions (1), (2) et (2) bis sont effectuées à la pression atmosphérique ou sous 5 une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Les dihalo alkylthio-5 pyrimidines isomères (IV) et (IV) bis obtenues dans la réaction (1) peuvent être séparées, par exemple par cristallisation fractionnée. Les isomères ainsi séparés fournissent ensuite, par les réactions 10 (2) et (2) bis, le composé (I) pur et le mélange des deux composés isomères (I) bis et (I) ter.

On peut également soumettre le mélange des composés (IV) et (IV) bis obtenu dans la réaction (1) à la deuxième étape du procédé [réaction avec le composé (V)]. On obtient 15 alors un mélange des trois composés isomères (I), (I) bis, et (I) ter, mélange qui peut être employé tel quel dans les applications herbicides. Les composés isomères (I), (I) bis et (I) ter peuvent aussi être séparés par chromatographie préparative en phase liquide.

20 Dans le cas où les composés (III) et (V) sont identiques et sont donc tous les deux l'ammoniac, les isomères (I) et (I) bis sont identiques et l'ensemble du schéma réactionnel précédent conduit donc à deux isomères [isomères de formule (VI) et (VII) ci-dessous]. Dans ce même cas, et à condition d'opérer à température suffisamment élevée (100 à 150°C dans la pratique), on peut obtenir en une seule étape, à partir 25 de la trihalo-2,4,6 alkylthio-5 pyrimidine de formule (II), un mélange des isomères (VI) et (VII), suivant la réaction :



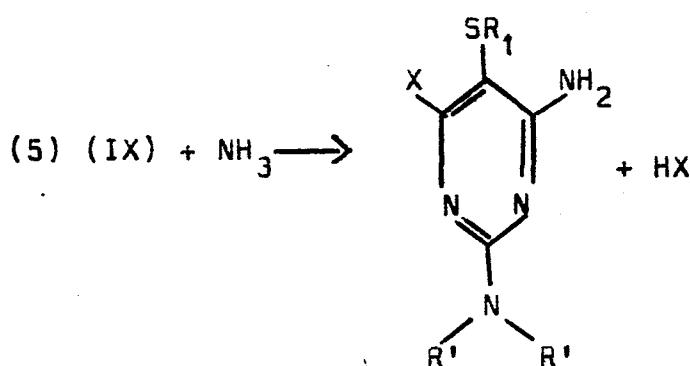
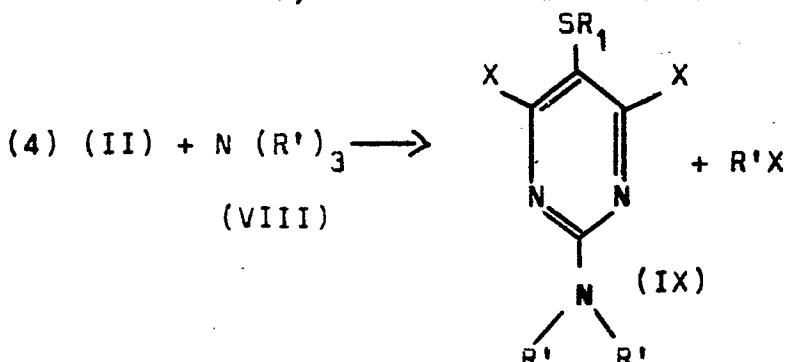
0000681

Dans ce mélange l'isomère (VI) est prépondérant (a inférieur à 1 et supérieur à 0,5).

Les composés de formule (I) dans lesquels  $X_1$  est un atome de chlore ou de brome,  $X_3$  est un groupe  $\text{NH}_2$  et  $X_2$  est

un groupe  $\text{N} \begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{R}_3 \end{array}$  dans lequel  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont des groupes alkyle

identiques  $\text{R}'$  peuvent aussi être préparés par réaction d'une trihalo-2,4,6 alkylthio-5 pyrimidine de formule (II) avec une amine tertiaire de formule (VIII) et condensation de la dihalo-4,6 alkylthio-5 pyrimidine de formule (IX) ainsi obtenue 10 avec l'ammoniac, suivant le schéma réactionnel suivant :



La réaction (4), qui présente l'originalité de fournir sélectivement l'isomère dihalo-4,6 alkylthio-5 pyrimidine, peut être effectuée en milieu solvant organique, à une température comprise entre 100 et 150°C. Comme solvants organiques utilisables on peut citer les mêmes solvants que pour les réactions (1), (2) et (2) bis. 15

La réaction (5) est réalisée dans les mêmes 20 conditions que la réaction (2).

Les composés formés dans les réactions (1), (2), (2) bis, (3), (4) et (5) peuvent être isolés du milieu réactionnel par des méthodes classiques telles que, par exemple, la filtration, lorsque les composés précipitent, ou la 5 distillation sous pression réduite du solvant suivie du lavage à l'eau du résidu, et purifiés par recristallisation dans un solvant approprié.

Les composés de formule (I) dans lesquels l'un au moins des substituants  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  est un groupe  $\begin{matrix} & \\ & \parallel \\ -C-R \\ & \parallel \\ & O \end{matrix}$

10 peuvent être préparés par acylation des composés de formule (I) dans lesquels  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  ne sont pas  $\begin{matrix} & \\ & \parallel \\ -C-R \\ & \parallel \\ & O \end{matrix}$ . Cette acylation

15 tient est effectuée à l'aide des agents d'acylation habituels tels que chlorures d'acide, anhydrides d'acide, cétène ou composés homologues. On opère en milieu solvant organique, à une température comprise entre 20 et 120°C, de préférence entre 50 et 100°C. Comme solvants organiques utilisables on peut citer en particulier les acides carboxyliques, dans le cas où on effectue l'acylation avec un anhydride d'acide, et la pyridine, dans le cas où on effectue l'acylation avec un chlorure d'acide.

20 Les composés de formule (I) peuvent être transformés en leurs sels avec les acides minéraux ou organiques par réaction avec l'acide correspondant au sein d'un solvant approprié.

Les composés de formule (I) et leurs sels avec 25 les acides minéraux ou organiques ont la propriété de détruire un grand nombre de plantes indésirables appartenant aux classes des monocotylédones ou des dicotylédones et ce à des doses très faibles comprises entre 150 g/ha et 2500 g/ha. En particulier ils détruisent totalement les plantes suivantes : ray grasse, 30 panic, digitaire, sétaire, vulpin, folle avoine, gaillet, amarante, renouée, capselle, véronique, moutarde, datura, mouron, stellaire, chardon, fumeterre, chenopode, oseille, plantain,

atriplex, pissenlit, coquelicot, chrysanthème, seneçon, laiteron, euphorbe. En outre, aux doses auxquelles ils sont actifs vis-à-vis des plantes indésirables, les composés de formule (I) et leurs sels n'ont en général pas d'action défavorable sur 5 des céréales d'hiver et de printemps telles que le blé et l'orge, sur le riz et le maïs.

Les composés de formule (I) et leurs sels sont actifs vis-à-vis des plantes adventices aussi bien dans les traitements de pré-levée que dans les traitements de post-10 levée. Toutefois leur activité est plus marquée dans les traitements de post-levée.

Pour leur mise en œuvre les composés herbicides selon l'invention peuvent être incorporés, conjointement avec d'autres herbicides ou séparément, dans des formulations 15 qui contiennent, outre la matière active, les additifs inertes habituellement utilisés en agriculture pour faciliter la conservation, la mise en suspension aqueuse, l'adhérence sur le feuillage et la résistance aux agents atmosphériques et aux dégradations biologiques (d'où une persistance plus grande de 20 l'action), tels que diluants solides (talc, silice, kieselguhr, argile, etc...) ou liquides (huiles minérales, eau, solvants organiques comme par exemple des cétones, des alcools, des hydrocarbures ou leurs dérivés chlorés), adjuvants, tensio actifs, antioxydants et stabilisants. De telles formulations peuvent 25 se présenter sous la forme de poudres mouillables, solutions émulsifiables dans l'eau, suspensions, granulés ou toute autre forme en usage dans le domaine des herbicides.

Dans les formulations contenant seulement des composés herbicides selon l'invention et des additifs inertes, la 30 teneur en composés de formule (I) ou leurs sels (matière active) peut varier de 1 % à 95 % en poids. Dans les formulations contenant des composés herbicides selon l'invention, d'autres herbicides et des additifs inertes, la teneur en composés selon l'invention peut varier de 1 % à 80 % en poids, celle en 35 herbicides autres de 80 % à 1 % en poids, le complément à 100 % étant constitué par les additifs inertes.

Comme herbicides autres qui peuvent être associés dans les formulations aux composés selon l'invention on peut citer la (dichloro-3,4 phényl)-3 diméthyl-1,1 urée (diuron), la phényl-3 diméthyl-1,1 urée (fénuron), la (chloro-3 méthyl-4

5 phényl)-3 diméthyl-1,1 urée (chlortoluron), la (chloro-4 phényl)-3 diméthyl-1,1 urée (monuron), le monolinuron, la (dichloro-3,4 phényl)-3 méthoxy-1 méthyl-1 urée (linuron), l'isoproturon, le mithabenzthiazuron, la (dichloro-3,4 phényl)-3 n-butyl-1 méthyl-1 urés (néburon), la chloro-2 éthylamino-4 isopropylamino-6 triazine-1,3,5 (atrazine), la chloro-2 bis (éthylamino)-4,6 triazine-1,3,5 (simazine), l'amino-3 triazole-1,2,4, la terbutryne, la cyanazine, la diéthyl-2,6 N-chloroacétyl N-méthoxyméthyl aniline (alachlor), la N-chloroacétyl N-isopropyl aniline (propachlor), le napropamide, le diquat, le paraquat, l'acide dichloro-2,4 phenoxyacétique (2,4-D), l'acide (méthyl-2 chloro-4 phenoxy)-2 propionique (MCPP), l'acide méthoxy-2 dichloro-3,6 benzoïque (dicamba), l'acide amino-4 trichloro-3,5,6 picolinique (picloram), le dinitro-2,4 sec-butyl-6 phénol (dinoseb), le dinitro-4,6 ortho-crésol (DNOC), le N-(chloro-3 phényl) carbamate de chloro-4 butynyle-2 (barban), le prophan, le terbacile, le bromo-5 sec-butyl-3 méthyl-6 uracile (bromacile), le pyrazone, le phenmedipham et le métamitron.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans 25 la limiter.

EXEMPLE 1 - Amino-4 chloro-6 éthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine.

La préparation de ce composé est réalisée en 2 étapes.

30 1ère étape :

Dans un réacteur de 250 ml muni d'une agitation, on introduit 45,9 g de trichloro-2,4,6 méthylthio-5 pyrimidine, 150 g de méthyléthylcétone et 130 g d'eau. Dans ce mélange maintenu à 5°C, on ajoute en 30 minutes 9,44 g d'éthylamine en 35 solution aqueuse à 32,5 %. On maintient 1 h 30 à 5°C. On ajoute

ensuite 8,08 g de soude en solution aqueuse à 30 %. On maintient le mélange 4 heures à 20°C et une nuit au réfrigérateur à environ 0°C. Il apparaît un précipité qui est isolé par filtration, lavé avec 16 ml de méthyléthylcétone et recristallisé deux fois dans 180 ml d'éthanol. On obtient ainsi 10,5 g d'éthylamino-2 dichloro-4,6 méthylthio-5 pyrimidine, qui fond à 147°C et qui est identifiée par son spectre dans l'infra-rouge (IR) et son spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN).

10 Le filtrat est évaporé. On obtient ainsi 36,5 g d'un mélange d'éthylamino-2 dichloro-4,6 méthylthio-5 pyrimidine et d'éthylamino-4 dichloro-2,6 méthylthio-5 pyrimidine, mélange qui fond à 76°C et qui est identifié par ses spectres IR et RMN.

15 2ème étape :

Dans un autoclave de 500 ml, on introduit 7,5 g d'éthylamino-2 dichloro-4,6 méthylthio-5 pyrimidine obtenue comme indiqué ci-dessus, 110 ml de méthanol et 11 g d'ammoniac. Le mélange est chauffé à 110°C pendant 2 heures puis refroidi. 20 On concentre sous pression réduite la solution obtenue et lave à l'eau le résidu. On obtient ainsi 8,2 g d'amino-4 chloro-6 éthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine, qui est identifiée par ses spectres IR et RMN et qui fond à 124°C.

EXEMPLE 2 Mélange des trois isomères amino-4 chloro-6 éthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine, amino-2 chloro-6 éthylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine et chloro-2 amino-6 éthylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine.

Dans un autoclave de 500 ml, on introduit 2,5 g d'éthylamino-2 dichloro-4,6 méthylthio-5 pyrimidine, 9 g du 30 mélange d'éthylamino-2 dichloro-4,6 méthylthio-5 pyrimidine et d'éthylamino-4 dichloro-2,6 méthylthio-5 pyrimidine obtenu à la première étape de l'exemple 1, 165 g de méthanol et 16 g d'ammoniac. Le mélange est chauffé 2 heures à 120°C puis refroidi. On concentre sous pression réduite la solution obtenue et 35 lave à l'eau le résidu. On obtient ainsi 8,2 g d'un mélange

fondant à 76°C. L'analyse de ce mélange par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse montre qu'il contient 56,6 % d'amino-2 chloro-6 éthylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine, 37,8 % d'amino-4 éthylamino-2 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine et 5,6 % d'amino-6 éthylamino-4 chloro-2 méthylthio-5 pyrimidine.

EXEMPLE - 3 - Mélange des trois isomères amino-2 chloro-6 isopropylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine, amino-4 chloro-6 isopropylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine et amino-6 isopropylamino-4 chloro-2 méthylthio-5 pyrimidine.

La synthèse est réalisée en 2 étapes.

1ère étape :

On opère comme dans la première étape de l'exemple 1 en remplaçant l'éthylamine par 11,8 g d'isopropylamine. 15 Par évaporation sous pression réduite de la solution finale, lavage à l'eau du résidu et séchage sous pression réduite, on obtient 51,4 g d'une pâte constituée par un mélange de dichloro-4,6 isopropylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine et de dichloro-2,6 isopropylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine.

2ème étape :

Dans un autoclave de 500 ml, on introduit 12,5 g du mélange obtenu à la première étape, 250 g de méthanol et 25 g d'ammoniac. Après 2 heures de chauffage à 130°C, on concentre sous vide la solution obtenue et lave à l'eau le résidu. 25 On obtient ainsi 12,1 g d'un produit pâteux qui, ainsi que le montrent la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse, est un mélange contenant 55,1 % d'amino-2 chloro-6 isopropylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine, 39,4 % d'amino-4 chloro-6 isopropylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine et 5,5 % d'isopropylamino-4 amino-6 chloro-2 méthylthio-5 pyrimidine.

EXEMPLE 4 - Mélange des trois isomères amino-2 chloro-6 méthylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine, amino-4 chloro-6 méthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine et amino-6 chloro-2 méthylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine.

1ère étape :

On opère comme dans la première étape de l'exemple 1 en remplaçant l'éthylamine par 6,2 g de méthylamine en solution à 30,7 % dans l'eau. Après réaction, on obtient par filtration 13 g d'un précipité constitué de dichloro-4,6 méthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine de point de fusion 142°C.

Par concentration sous pression réduite du filtrat et lavage à l'eau du résidu, on obtient 33,4 g d'un produit fondant à 91°C qui, ainsi que le montrent les spectres IR et RMN, est un mélange de dichloro-4,6 méthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine et de dichloro-2,6 méthylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine.

2ème étape :

Dans un autoclave de 500 ml, on introduit 8 g de dichloro-4,6 méthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine, 20,6 g du mélange des deux isomères obtenu à la 1ère étape, 50 g d'ammoniac et 350 g de méthanol. Après deux heures de chauffage à 130°C, on concentre sous vide la solution obtenue et lave à l'eau le résidu. On obtient ainsi 20,6 g d'un mélange, fondant à 118°C. Comme le montrent la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse, ce mélange contient 50,3 % d'amino-2 méthylamino-4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine, 48,3 % d'amino-4 méthylamino-2 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine et 1,4 % d'amino-6 méthylamino-4 chloro-2 méthylthio-5 pyrimidine.

25 EXEMPLE/ 5 - Mélange d'amino-2 chloro-6 éthylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine et amino-6 chloro-2 éthylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine.

La synthèse est réalisée en deux étapes.

1ère étape :

30 On opère comme dans la première étape de l'exemple 1 en utilisant 18 g d'éthylamine en solution à 32,5 % dans l'eau, 91,8 g de trichloro-2,4,6 méthylthio-5 pyrimidine, 300 g de méthyléthylcétone, 260 g d'eau et 16,2 g de soude.

En fin de réaction, on recueille par filtration 25,5 g de dichloro-4,6 éthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine.

Le filtrat est concentré sous pression réduite et le résidu obtenu est dissous dans 280 ml d'acide chlorhydrique concentré. A la solution obtenue on ajoute 112 ml d'eau. On recueille alors par filtration 11,5 g d'un mélange de dichloro-4,6 éthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine et de dichloro-2,6 éthylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine. Au filtrat on ajoute encore 2 litres d'eau. Par une nouvelle filtration, on recueille 10 36 g de dichloro-2,6 éthylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine de point de fusion 80°C.

2ème étape :

Dans un autoclave de 500 ml, on introduit 18 g de dichloro-2,6 éthylamino-4 méthylthio-5 pyrimidine, 220 ml de méthanol et 40 g d'ammoniac. Après 2 heures de chauffage à 130°C, on évapore la solution sous pression réduite. Par recristallisation du résidu dans un mélange éthanol-eau, on recueille 10,8 g d'un mélange fondant à 100°C. Comme le montrent la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse, 20 ce mélange contient 94,4 % d'amino-2 éthylamino-4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine et 5,6 % d'amino-6 éthylamino-4 chloro-2 méthylthio-5 pyrimidine.

EXEMPLE 6/ - Chloro-6 diamino-2,4 éthylthio-5 pyrimidine.

On chauffe à 95 °C pendant 5 h 30 un mélange de 25 24,6 g d'acide barbiturique, 20 g de diéthylsulfoxyde, 75 ml d'acide acétique glacial et 28 ml d'anhydride acétique. Après refroidissement, on ajoute à froid 175 ml d'eau. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'acétone et séché sous pression réduite. On obtient ainsi 21,7 g de diéthylsulfonium-5 barbiturylide.

Aux 21,7 g de diéthylsulfonium-5 barbiturylide on ajoute 84,4 g d'oxychlorure de phosphore, 5 ml de diméthylaniline et on chauffe le mélange obtenu à l'ébullition pendant 20 heures. Après refroidissement à 60°C, on coule le mélange réactionnel sur de la glace et on agite 1 heure. On filtre

le précipité obtenu, on le sèche et on le recristallise dans l'hexane. On obtient ainsi 10 g de trichloro-2,4,6 éthylthio-5 pyrimidine de point de fusion 62-64°C.

Dans un autoclave de 500 ml, on introduit 10 g de trichloro-2,4,6 éthylthio-5 pyrimidine, 17 g d'ammoniac et 100 g de méthanol. Après 2 heures de réaction à 100°C, on filtre le précipité obtenu, on le lave à l'eau <sup>et</sup> on le sèche sous pression réduite. On obtient ainsi 5,6 g d'un produit fondant à 182°C et consistant essentiellement en chloro-6 diamino-2,4 10 éthylthio-5 pyrimidine. Ce produit est caractérisé par ses spectres IR, RMN et de masse.

EXEMPLE 7 - Chloro-6 diamino-2,4 butylthio-5 pyrimidine.

Dans un autoclave de 500 ml, on chauffe à 100°C, pendant 2 heures, 120 g de méthanol, 20 g d'ammoniac et 17 g de 15 trichloro-2,4,6 butylthio-5 pyrimidine. Après refroidissement, la solution obtenue est concentrée sous pression réduite. On lave à l'eau le résidu obtenu, et on le recristallise dans le propanol. On obtient ainsi 7 g d'un produit fondant à 129°C et consistant essentiellement en chloro-6 diamino-2,4 butylthio-5 20 pyrimidine. Ce produit est caractérisé par ses spectres IR, RMN et de masse.

La trichloro-2,4,6 butylthio-5 pyrimidine utilisée comme produit de départ est préparée selon le procédé décrit à l'exemple 6 pour la préparation de la trichloro-2,4,6 25 éthylthio-5 pyrimidine, en remplaçant initialement le diéthylsulfoxyde par le dibutylsulfoxyde.

EXEMPLE 8 - Mélange de chloro-6 diamino-2,4 méthylthio-5 pyrimidine (isomère A) et chloro-2 diamino-4,6 méthylthio-5 pyrimidine (isomère B).

30 Dans un autoclave de 5 litres, on introduit 2,5 litres de méthanol, 250 g d'ammoniac et 250 g de trichloro-2,4,6 méthylthio-5 pyrimidine. On chauffe à 100°C pendant 2 heures et concentre sous pression réduite la solution obtenue. On ajoute de l'éther au résidu obtenu. La partie insoluble dans l'éther 35 est séparée, lavée à l'eau et séchée. On obtient ainsi 153,7 g

d'un mélange des isomères A et B, dans lequel l'isomère A est prédominant. Ce mélange fond à 154°C et est caractérisé par ses spectres IR et RMN.

EXEMPLE 9 - Amino-4 chloro-6 diéthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine.

Dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant, on chauffe à l'ébullition pendant 3 heures 100 g de toluène, 23 g de trichloro-2,4,6 méthylthio-5 pyrimidine et 10,1 g de triéthylamine. Par concentration sous pression réduite de la solution obtenue, on obtient un résidu qui est introduit dans un autoclave de 500 ml avec 350 ml de méthanol et 50 g d'ammoniac. La solution obtenue après 2 heures de réaction à 130°C est concentrée à nouveau sous pression réduite. On obtient un résidu qu'on lave à l'eau et que l'on recristallise dans un mélange eau-alcool. On obtient ainsi 17,5 g d'amino-4 chloro-6 diéthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine de point de fusion 68°C, qui est caractérisée par ses spectres IR et RMN.

EXEMPLE 10 - Méthylamino-2 amino-4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine.

20 Ce composé est obtenu suivant le mode opératoire de l'exemple 1, en remplaçant dans la première étape l'éthylamine par la méthylamine. Il fond à 205°C et est caractérisé par ses spectres IR et RMN.

EXEMPLE 11 - Mélange de méthylamino-4 amino-2 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine et chloro-2 méthylamino-4 amino-6 méthylthio-5 pyrimidine.

25 Ce mélange est obtenu suivant le mode opératoire de l'exemple 5, en remplaçant dans la première étape l'éthylamine par la méthylamine. Il fond à 139°C et est caractérisé par ses spectres IR et RMN.

EXEMPLE 12 - Pipéridino-2 amino-4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine.

30 Ce composé est obtenu suivant le mode opératoire de l'exemple 1, en remplaçant dans la 1ère étape l'éthylamine par la pipéridine. Il fond à 128°C et est caractérisé par ses spectres IR et RMN.

EXEMPLE 13/ - Morpholino-2 amino-4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine.

5 Ce composé est obtenu suivant le mode opératoire de l'exemple 1, en remplaçant dans la 1ère étape l'éthylamine par la morpholine. Il fond à 115°C et est caractérisé par ses spectres IR et RMN.

EXEMPLE 14/ - Acétylamino-4 diéthylamino-2 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine.

10 Dans un ballon de 500ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation, on place 250 ml d'acide acétique et 25 g d'11 amino-4 chloro-6 diéthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine préparée comme indiqué à l'exemple 9. On chauffe jusqu'à 50°C. Puis on introduit progressivement 50 ml d'anhydride acétique. Après quoi on chauffe 30 minutes à reflux. Puis on évapore sous vide 15 et reprend le résidu à l'eau trois fois pour hydrolyser l'excès d'anhydride acétique.

20 Le produit brut obtenu est ensuite recristallisé dans l'éthanol. On obtient ainsi un produit qui fond à 72-73°C, dont l'analyse par RMN et IR confirme qu'il s'agit de l'acétylamino-4 chloro-6 diéthylamino-2 méthylthio-5 pyrimidine.

EXEMPLE 15/ - Préparation d'un mélange de diamino-2,4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine (isomère A) et de diamino-4,6 chloro-2 méthylthio-5 pyrimidine (isomère B).

25 Dans un autoclave de 5 litres, on introduit 1300 g de trichloro-2,4,6 méthylthio-5 pyrimidine, 1700 ml d'isopropanol et 495 g d'ammoniac. On chauffe pendant 5 heures à 100°C. Après refroidissement à la température ambiante, on recueille par filtration le précipité formé, on le lave avec 700 ml d'isopropanol puis avec de l'eau, on le sèche. On obtient ainsi 1010 g 30 d'un mélange de diamino-2,4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine (isomère A) et de diamino-4,6 chloro-2 méthylthio-5 pyrimidine (isomère B), ce qui correspond à un rendement de 93,6 % par rapport à la trichloro-2,4,6 méthylthio-5 pyrimidine de départ.

35 Ce mélange fond à 160°C. Son analyse par chromatographie en couche mince sur silice (élation par un mélange chloroformé/méthanol 90/10), par chromatographie en phase gazeuse

couplée avec la spectrométrie de masse, par spectrométrie dans l'infra-rouge et par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 montre qu'il contient approximativement 89 % d'isomère A et 11 % d'isomère B.

5 EXEMPLE 16/ - Préparation de la diamino-2,4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine (isomère A)

10 g du mélange obtenu à l'exemple 15 sont dissous dans 85 ml d'acide chlorhydrique concentré. A la solution obtenue on ajoute progressivement 55 ml d'eau. Le précipité formé 10 est filtré, lavé à l'eau et séché. On obtient ainsi 2,9 g d'un produit qui est constitué essentiellement par l'isomère A.

EXEMPLE 17/ - Préparation d'un mélange diamino-2,4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine (isomère A) + diamino-4,6 chloro-2-méthylthio-5 pyrimidine (isomère B) enrichi en isomère B.

15 1ère étape :

Dans 500 ml d'eau contenant 1,2 g de PLURONIC L 92 (agent tensio-actif non ionique constitué par un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène) on disperse par agitation 46 g de trichloro-2,4,6 méthylthio-5 pyrimidine finement broyée. Puis on introduit en 10 minutes 170 g d'une solution aqueuse d'ammoniac à 20 %, en maintenant la température à 5°C. On laisse ensuite une nuit à la température ambiante, puis on filtre le précipité formé et le lave à l'eau. On recueille ainsi 42 g d'un produit qui est un mélange des deux composés isomères dichloro-4,6 amino-2 méthylthio-5 pyrimidine et dichloro-2,6 amino-4 méthylthio-5 pyrimidine, ainsi que le montre en particulier l'analyse par résonance magnétique nucléaire du carbone 13.

2ème étape :

40 g du mélange obtenu dans la 1ère étape sont 30 dissous dans 700 ml d'acide chlorhydrique concentré. A la solution obtenue on ajoute 200 ml d'eau. Il se forme un précipité a que l'on sépare par filtration. On ajoute au filtrat 120 ml d'eau. Il se forme un nouveau précipité b que l'on sépare par filtration. On ajoute enfin au filtrat 260 ml d'eau puis 200 ml 35 d'une solution N d'hydroxyde de sodium. Il se forme un précipité c que l'on sépare par filtration.

Le précipité a (poids 6 g) est constitué essentiellement du composé dichloro-4,6 amino-2 méthylthio-5 pyrimidine. Le précipité c (poids 17,2 g) est constitué du composé dichloro-2,6 amino-4 méthylthio-5 pyrimidine.

3ème étape :

Dans un autoclave on introduit 16,5 g du précipité c obtenu à la 2ème étape, 150 ml d'isopropanol et 17 g d'ammoniac. On chauffe à 100°C pendant 3 heures et 15 minutes. Après refroidissement on filtre le précipité formé. On obtient 10 ainsi 11,3 g d'un produit qui est un mélange des deux isomères A et B. La teneur en isomère B du mélange est de 20 %.

EXEMPLE 18 / - Préparation de la diamino-2,4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine (isomère A) et de la diamino-4,6 chloro-2 méthylthio-5 pyrimidine (isomère B) pures.

15 Les isomères A et B sont séparés par chromatographie liquide préparative à partir du mélange obtenu à la 3ème étape de l'exemple 17.

Le mélange est mis en solution dans du chloroforme additionné de 2,5 % d'éthanol et la solution est introduite en 20 tête d'une colonne de longueur 25 cm et de diamètre intérieur 22 mm, remplie d'un gel de silice de granulométrie 5  $\mu$  connu sous la dénomination commerciale LICHROSORB Si 60 (produit commercialisé par la société Merck). On élue avec du chloroforme additionné de 2,5 % d'éthanol. Les fractions recueillies en 25 queue de colonne à l'aide d'un collecteur de fractions sont évaporées. On obtient ainsi 2,1 g de chloro-6 diamino-2,4 méthylthio-5 pyrimidine, dont le point de fusion est 171°C, et 0,9 g de chloro-2 diamino-4,6 méthylthio-5 pyrimidine, dont le point de fusion est 270°C.

30 EXEMPLE 19 / - Dans cet exemple, les produits selon l'invention sont formulés sous forme de suspensions aqueuses contenant 5 % d'un tension-actif dénommé "TWEEN 20".

Les quantités de suspensions appliquées équivalent à 1000 l/ha, et les dilutions réalisées sont calculées de façon 35 à apporter les quantités de matière active suivantes :

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

Les suspensions sont appliquées par pulvérisation soit sur plantes âgées de 10 jours, ce qui permet d'étudier 5 l'action de post-levée des produits, soit sur semences déposées à la surface du sol, ce qui permet d'étudier l'action de pré-levée. Ces semences sont recouvertes de 2 cm de terre juste après l'application.

Les plantes et graines sont disposées dans des 10 conteneurs en plastique de 18x12x5 cm remplis d'une terre standard composée de 3 parties de sable, 1 partie de terreau et 1 partie d'argile. Après traitement, les conteneurs sont disposés sur une tablette à irrigation automatique dans une serre maintenue à 22°C et à un taux d'hygrométrie de 70 %.

15 Les plantes soumises aux essais sont le blé TRITICUM SP, le haricot PHASEOLUS SP, la betterave BETA SP, la moutarde SINAPIS SP, le pissenlit TARAXACUM SP et le maïs ZEA SP.

On relève les résultats 14 jours après le traitement pour les essais de post-levée et 21 jours après le traitement <sup>pour</sup> les essais de pré-levée.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau No. I. Dans ce tableau l'efficacité herbicide des composés selon l'invention vis-à-vis des plantes testées est exprimée par 25 un chiffre qui représente le pourcentage de destruction des plantes dans les lots traités. Ce pourcentage est évalué en prenant comme référence les plantes de lots témoins non traités. Le chiffre 0 indique donc que l'état des plantes est le même dans les lots traités et dans les lots témoins, le chiffre 100 que 30 les plantes sont entièrement détruites dans les lots traités, ce qui correspond à l'efficacité maximum.

#### EXEMPLE 20 -

On conduit les essais comme à l'exemple 19. Seules changent les doses de matière active appliquées. Ces

doses sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 (D_1 &= 0,312 \text{ kg/ha} \\
 ( \\
 (D_2 &= 0,625 \text{ kg/ha} \\
 ( \\
 (D_3 &= 1,25 \text{ kg/ha} \\
 ( \\
 (D_4 &= 2,5 \text{ kg/ha} \\
 ( \\
 (D_5 &= 5 \text{ kg/ha}
 \end{aligned}$$

5

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux II et III. Les chiffres figurant dans ces tableaux représentent les énergies végétatives des plantes des lots traités, exprimées en pourcentage de l'énergie végétative des plantes des témoins non traités. Le chiffre 100 indique donc que l'énergie végétative des plantes des lots traités est identique à celle des plantes des témoins, le chiffre 0 que les plantes sont entièrement détruites dans les lots traités.

15

Dans les tableaux II et III figurent également les résultats relatifs à un herbicide de référence (chlortoluron).

EXEMPLE 21 -

On conduit les essais comme à l'exemple 19, avec 20 les doses suivantes de matière active :

$$\begin{aligned}
 (D_1 &= 0,312 \text{ kg/ha} \\
 ( \\
 (D_2 &= 0,625 \text{ kg/ha} \\
 ( \\
 (D_3 &= 1,25 \text{ kg/ha} \\
 ( \\
 (D_4 &= 2,5 \text{ kg/ha}
 \end{aligned}$$

25

Les plantes soumises aux essais sont le blé TRITICUM SP, l'orge ORDEUM SP, l'avoine AVENA SP, le riz ORYZA SP, le coton GOSSYPIUM SP, le sétaire SETARIA SP, le panic PANICUM SP, la digitaire PASPALUM SP et le soja. Le composé selon l'invention testé est celui de l'exemple 8.

30

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV. La signification des chiffres du tableau IV est la même que celle des chiffres du tableau I. Le chiffre 0 indique

que l'état des plantes est le même dans les lots traités et dans les lots témoins, le chiffre 100 que les plantes sont entièrement détruites dans les lots traités.

/EXEMPLE 22/ -

5 Le produit de l'exemple 8 est appliqué en plein champ, par pulvérisation, sur les plantes cultivées (blé, courgette, orge, fève, soja, tournesol, colza, maïs, avoine, pois, tomate) et les plantes adventices indésirables (chenopode, éamarante, morelle, mercuriale, laiteron, liseron, seneçon, 10 sétaire), soit en pré-levée des plantes immédiatement après les semis, soit en post-levée des plantes 15 jours après les semis. Les doses en produit appliquées sont 2,5 ou 5 kg/ha.

15 Les résultats sont notés 7, 14 et 100 jours après le traitement ( $J + 7$ ;  $J + 14$ ;  $J + 100$ ). Ces résultats sont consignés dans le tableau V. Les chiffres figurant dans ce tableau indiquent, dans le cas des plantes cultivées, l'énergie végétative des plantes des parcelles traitées par rapport à celle des plantes des parcelles témoins non traitées et, dans le cas des plantes adventices, le pourcentage de destruction 20 des plantes dans les parcelles traitées, ce pourcentage étant évalué en prenant comme référence les plantes de parcelles témoins non traitées.

25 Pour une plante cultivée, la note 100 signifie donc que l'énergie végétative de la plante est la même dans les parcelles traitées et dans les parcelles témoins et la note 0 que la plante est entièrement détruite dans les parcelles traitées.

30 Pour une plante adventice, la note 0 signifie que l'état de la plante est le même dans les parcelles traitées et les parcelles témoins et la note 100 que la plante est entièrement détruite dans les parcelles traitées.

/EXEMPLE 23/ -

35 Le produit de l'exemple 8 est appliqué par pulvérisation sur des cultures de blé d'automne de la variété Lutin, à différents stades de la culture (pré-levée, 3 feuilles,

0000681

tallage, fin de tallage). Les doses en produit appliquées sont 0,625 ou 1,25 kg/ha.

20, 22, 35, 65 et 100 jours après le traitement suivant les cas (voir à ce sujet le tableau VI), on examine 5 l'effet du traitement d'une part sur la plante cultivée (blé), d'autre part sur les plantes adventices indésirables (véronique, paturin, vulpin, mouron, capselle).

Dans aucun cas on n'a enregistré de phytotoxicité vis-à-vis du blé. Dans le tableau VI sont rassemblés 10 les résultats relatifs au taux de destruction des plantes adventices. La note 0 correspond à une plante indemne, la note 100 à une plante entièrement détruite.

Tableau I

Efficacité en pourcentage de destruction

Produit de l'ex- emple	Post-levée								Pré-levée																
	D <sub>1</sub> = 2,5 Kg/ha				D <sub>2</sub> = 10 kg/ha				D <sub>1</sub> = 2,5 kg/ha				D <sub>2</sub> = 10 kg/ha												
	Bl	Ha	Be	Mo	Pi	Ma	Bl	Ha	Be	Mo	Pi	Ma	Bl	Ha	Be	Mo	Pi	Ma	Bl	Ha	Be	Mo	Pi	Ma	
1	70	100	-	100	100	70	75	100	-	100	100	0	0	0	0	0	15	50	100	100	100	0	0	0	
2	15	75	-	100	100	50	100	100	-	100	100	70	15	0	100	100	100	0	50	50	100	100	100	0	0
3	20	70	-	100	100	70	70	50	-	100	100	0	0	100	100	100	0	50	50	100	100	100	0	0	
4	20	50	-	100	100	15	50	50	-	100	100	15	0	0	100	100	100	0	0	0	100	100	100	0	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	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	0
9	100	100	100	100	100	50	100	100	100	100	100	50	100	100	100	100	0	75	75	100	100	100	0	0	
10	70	75	100	100	-	50	75	100	100	100	-	60	50	70	10	75	-	0	100	100	100	100	100	0	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	0
13	0	50	100	100	0	50	50	100	100	0	0	0	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	0

Tableau No II

APPLICATION de POST-LEVEE  
/ENERGIE VEGETATIVE en POURCENT des TEMOINS/

Produit de l'exemple	D <sub>1</sub> = 0,312 kg/ha					D <sub>2</sub> = 0,625 kg/ha					D <sub>3</sub> = 1,25 kg/ha					D <sub>4</sub> = 2,5 kg/ha					D <sub>5</sub> = 5 kg/ha								
	Bl	Ha	Be	Mo	Pi	Ma	Bl	Ha	Be	Mo	Pi	Ma	Bl	Ha	Be	Mo	Pi	Ma	Bl	Ha	Be	Mo	Pi	Ma					
1	-	-	-	-	-	-	70	95	0	0	0	100	70	60	0	0	0	91	60	80	0	0	82	25	47	0	0	80	
2	-	-	-	-	-	-	100	100	75	82	57	100	100	100	17	27	0	100	100	100	12	4	0	100	70	97	0	0	100
3	-	-	-	-	-	-	52	52	0	0	0	75	33	29	0	0	0	77	8	16	0	0	34	27	4	0	0	34	
4	-	-	-	-	-	-	92	100	5	0	92	95	95	0	0	0	85	85	100	0	0	80	78	88	0	0	0	65	
8	84	38	8	46	76	100	24	5	0	0	0	100	5	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
9	90	58	0	5	0	91	73	40	0	0	0	89	58	16	0	0	0	90	33	5	0	0	64	-	-	-	-	-	
14	50	40	0	40	0	100	40	30	0	20	0	100	30	10	0	10	0	100	10	0	0	0	100	-	-	-	-	-	
Chlorto-luron (herbicide de référence)																		87,5	22,5	17,5	0	0	17,5	0,5	17,5	0	0	5,25	

Tableau No III

## APPLICATION de PRE-LEVEE

## ✓ ENERGIE VEGETATIVE en POURCENT des TEMOINS/

Produit de l'exemple	D <sub>1</sub> = 0,312 kg/ha					D <sub>2</sub> = 0,625 kg/ha					D <sub>3</sub> = 1,25 kg/ha					D <sub>4</sub> = 2,5 kg/ha					D <sub>5</sub> = 5 kg/ha												
	B1	Ha	Be	Mo	Pi	Ma	B1	Ha	Be	Mo	Pi	Ma	B1	Ha	Be	Mo	Pi	Ma	B1	Ha	Be	Mo	Pi	Ma	B1	Ha	Be	Mo	Pi	Ma			
1	-	-	-	-	-	-	100	100	7	40	0	100	100	100	5	6	0	100	100	100	0	2	0	100	100	100	0	0	0				
2	-	-	-	-	-	-	100	100	75	82	57	100	100	100	17	27	0	100	100	100	12	4	0	100	70	97	0	0	0				
3	-	-	-	-	-	-	85	100	75	17	35	100	100	100	80	35	17	100	100	72	25	10	20	85	100	100	7	7	0				
4	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100	75	100	25	100	100	95	100	80	20	100	100	100	75	46	5				
8	70	50	6	18	2	100	94	32	1	0	0	100	76	13	0	0	0	100	82	9	0	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	0	78	25	10	0	0	0	73	-	-	-	-	-				
Chlortolu- ron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	85	100	85	125	100	100	80	78	5	95	-	-	-

0000681

Tableau No. IV

POURCENTAGE DE DESTRUCTION des PLANTES/  
APPLICATION de PRÉ-LEVEE

26

Produit de l'exemple 8 dose en Kg/ha	PLANTES TRAITEES								
	BLE	ORGE	AVOINE	SOJA	RIZ	COTON	PANIC	SETAIRE	DIGITAIRE
- D <sub>1</sub> = 0,312	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- D <sub>2</sub> = 0,625	0	0	8	0	0	0	0	0	0
- D <sub>3</sub> = 1,25	0	0	31	5	0	0	12	10	9
- D <sub>4</sub> = 2,5	0	10	52	65	0	0	22	40	25

Produit de l'exemple 8 dose en Kg/ha	PLANTES TRAITEES								
	BLE	ORGE	AVOINE	SOJA	RIZ	COTON	PANIC	SETAIRE	DIGITAIRE
- D <sub>1</sub> = 0,312	10	11	32	100	32	33	100	92	47
- D <sub>2</sub> = 0,625	40	40	50	100	30	55	100	100	67
- D <sub>3</sub> = 1,25	32	47	65	100	30	87	100	100	75
- D <sub>4</sub> = 2,5	47	82	95	100	40	90	100	100	100

T biau Nov

00681

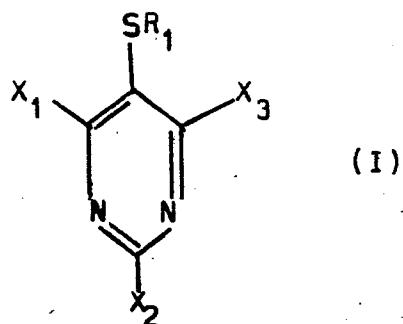
Tableau No VI

## POURCENTAGE de DESTRUCTION des PLANTES

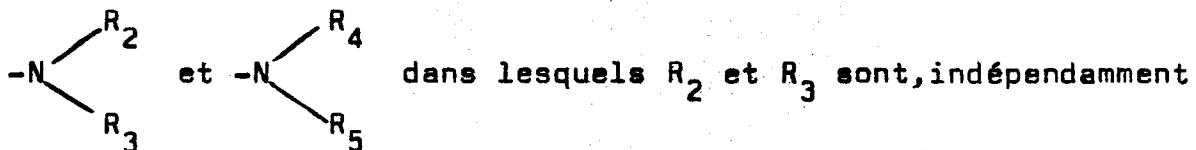
0068	0068	PLANTES ADVENTICES						
		STADES du BLE	DOSES en Kg/ha	DATE de NOTATION	VERONIQUE (Véronica)	PATURIN (Poa)	VULPIN (Alopecurus)	MOURON (Stellaria)
<u>PRE-LEVEE</u>	1,25	J + 35	86	-	47	100	-	-
		J + 65	100	80	52	100	-	-
		J + 100	98	88	62	100	100	100
<u>3 FEUILLES</u>	0,625	J + 22	86	41	63	78	80	80
		J + 35	91	-	70	70	100	100
		1,25	J + 22	91	100	70	100	100
			J + 35	98	-	82	100	100
<u>TALLAGE</u>	1,25	J + 20	85	70	-	80	-	90
<u>FIN TALLAGE</u>	1,25	J + 22	80	-	-	80	-	90

REVENDICATIONS

1°) Composés de formule :



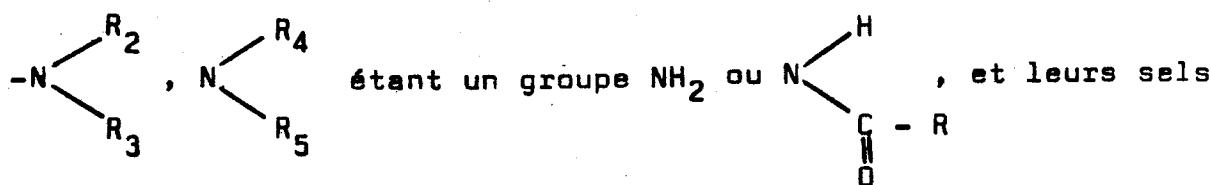
dans laquelle  $R_1$  est un groupe alkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone, l'un des substituants  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  est un atome de chlore ou un de brome, et les deux autres sont respectivement des groupes



5 l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, cycloalkyle, aryle, aryle substitué ou  $-C-R$ , R étant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à  
 $\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$

5 atomes de carbone, ou forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un radical hétérocyclique azoté autre que les  
10 radicaux pipérazino et pirérazino substitué,  $R_4$  et  $R_5$  sont, indépendamment l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, cycloalkyle, aryle, aryle substitué ou  $-C-R$ , R étant tel que défini ci-dessus, ou  
 $\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$

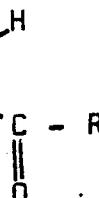
15 forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un radical hétérocyclique azoté autre que les radicaux pipérazino et pipérazino substitué, l'un au moins des substituants

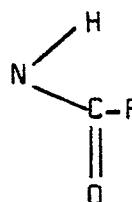


0000681

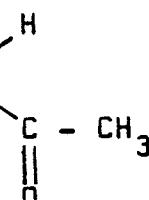
avec les acides minéraux ou organiques.

2°) Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que  $X_1$  est un atome de chlore, l'un des substituants  $X_2$  et  $X_3$  est

un groupe  $NH_2$  ou  $N$   et l'autre est un groupe  $NH_2$ ,

5  , monoalkylamino ou dialkylamino dans lesquels les chaînes alkyle ont 1 à 5 atomes de carbone, pipéridino ou morpholino.

3°) Composés selon la revendication 2, caractérisés en ce que  $X_1$  est un atome de chlore, l'un des substituants  $X_2$  et  $X_3$  est un

groupe  $NH_2$  ou  $N$   et l'autre est un groupe méthylamino,

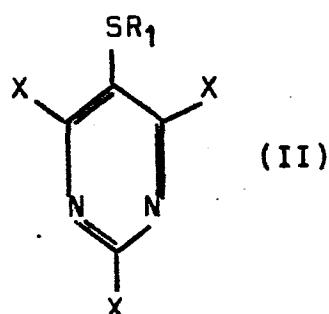
10 éthylamino, isopropylamino, amino, diéthylamino, pipéridino ou morpholino.

4°) Le composé diamino-2,4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine

5°) Mélanges de composés pyrimidiniques isomères selon la revendication 1.

15 6°) Procédé de préparation des composés de formule (I) dans lesquels  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  ne sont pas  $C - R$  caractérisé en ce que

on condense une trihalo-2,4,6 alkylthio-5 pyrimidine de formule :



dans laquelle X est un atome de chlore ou de brome et  $R_1$  est un

0000681  
groupe alkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone, avec un composé

de formule  $H-N\begin{array}{c} R_2 \\ \diagup \\ \diagdown \\ R_3 \end{array}$ , dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  ont les mêmes

significations que dans la revendication 1 excepté la signification  
-C=O, et condense la dihalo-4,6 (ou-2,6) alkylthio-5 pyrimidi-



5 dine ainsi obtenue avec un composé de formule  $H-N\begin{array}{c} R_4 \\ \diagup \\ \diagdown \\ R_5 \end{array}$ , dans

laquelle  $R_4$  et  $R_5$  ont les mêmes significations que dans la  
revendication 1 excepté la signification -C=O, l'un au moins

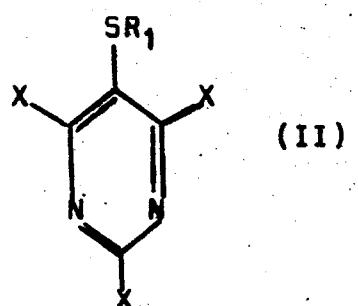
des composés  $H-N\begin{array}{c} R_2 \\ \diagup \\ \diagdown \\ R_3 \end{array}$ ,  $H-N\begin{array}{c} R_4 \\ \diagup \\ \diagdown \\ R_5 \end{array}$  étant l'ammoniac.

7°) Procédé de préparation des composé de formule (I) dans  
10 lesquels  $X_1$  est un atome de chlore ou de brome,  $X_3$  est un groupe  
 $NH_2$  et  $X_2$  est un groupe

$N\begin{array}{c} R_2 \\ \diagup \\ \diagdown \\ R_3 \end{array}$  dans lequel  $R_2$  et  $R_3$  sont des groupes alkyle identiques

R' caractérisé en ce que on fait réagir une trihalo-2,4,6  
alkylthio-5 pyrimidine de formule :

15



dans laquelle X est un atome de chlore ou de brome et  $R_1$  est  
un groupe alkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone, avec une amine  
tertiaire de formule  $N(R')_3$  et condense la dihalo-4,6 alkylthio-5  
pyrimidine ainsi obtenue avec l'ammoniac.

0000681

8°) Procédé de préparation des composés de formule (I) dans lesquels l'un au moins de  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  est un groupe  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{R} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

caractérisé en ce que on fait réagir un composé de formule (I) dans lequel  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  ne sont pas  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{R} \\ || \\ \text{O} \end{array}$  avec un agent

5 d'acylation.

9°) Application en tant qu'herbicides des produits définis dans chacune des revendications 1 à 5.

10°) Compositions herbicides caractérisées en ce qu'elles contiennent, à titre de matière active, un ou plusieurs composés tels que définis dans chacune des revendications 1 à 4.

11°) Compositions herbicides caractérisées en ce qu'elles contiennent, à titre de matière active, un ou plusieurs composés tels que définis dans chacune des revendications 1 à 4 et au moins un autre herbicide.

15 12°) Compositions herbicides selon chacune des revendications 10 et 11, caractérisées en ce que le composé inclus comme matière active est la diéthylamino-2 acétylamino-4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine.

13°) Compositions herbicides selon chacune des revendications 10 et 11, caractérisées en ce que le composé inclus comme matière active est la diamino-2,4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine ou un mélange de diamino-2,4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine et de diamino-4,6 chloro-2 méthylthio-5 pyrimidine dans lequel la diamino-2,4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine prédomine.



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

QD 00681

EP 78 40 0062

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.²)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<p><u>FR - A - 2 173 746 (UGINE KUHLMANN)</u> * Pages 1-3, 7 *</p> <p>---</p> <p><u>FR - A - 2 119 234 (UGINE KUHLMANN)</u> * Pages 1, 9-15, 18-21 *</p> <p>---</p> <p><u>BE - A - 841 390 (MARPHA)</u> * Pages 1, 2, 12 *</p> <p>-----</p>	1,2, 6,7	A 01 N 9/22 C 07 D 239/48// C 07 D 239/46
		1,4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.²)
			C 07 D 239/48 A 01 N 9/22
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			<ul style="list-style-type: none"> <li>X: particulièrement pertinent</li> <li>A: arrière-plan technologique</li> <li>O: divulgation non-écrite</li> <li>P: document intercalaire</li> <li>T: théorie ou principe à la base de l'invention</li> <li>E: demande faisant interférence</li> <li>D: document cité dans la demande</li> <li>L: document cité pour d'autres raisons</li> <li>&amp;: membre de la même famille, document correspondant</li> </ul>
<p><input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
La Haye	25-10-1978	FRANCOIS	