

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 24045**

(54) Nouveaux uraciles substitués comportant un groupement 2-tétrahydropyranylo, leur procédé de préparation et les compositions pesticides les renfermant.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 D 405/04; A 01 N 43/54, 43/90;
C 07 D 495/04.

(22) Date de dépôt..... 27 septembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 8-5-1981.

(71) Déposant : ROUSSEL-UCLAF, société anonyme régie selon les articles 118 à 150 de la loi sur les sociétés commerciales, résidant en France.

(72) Invention de : Jacques Martel, Jean Tessier, André Têche et Pierre Girault.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

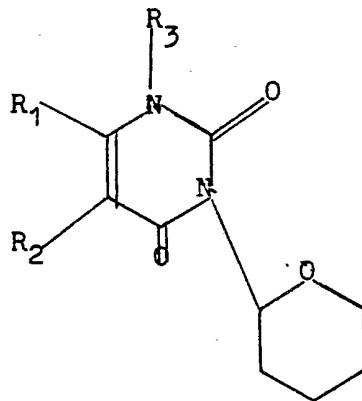
(74) Mandataire : Hubert Fritel, Roussel-UCLAF,
102, route de Noisy, 93230 Romainville.

La présente invention à la réalisation de laquelle ont participé Messieurs Jacques MARTEL, Jean TESSIER, André TECHE et Pierre GIRAULT concerne de nouveaux uraciles substitués comportant un groupement 2-tétrahydropyranyle, leur procédé de préparation et les compositions les renfermant.

On avait déjà connaissance de composés uraciles diversement substitués décrits notamment dans les demandes de brevets ou brevets français portant les numéros 2 082 768, 2 079 535, 2 335 511 et possédant des propriétés herbicides.

10 Les composés de l'invention se distinguent nettement des composés précédents du point de vue de la nature et de la position des substituants ainsi que du point de vue biologique, notamment par leurs propriétés de desherbage sélectif des cultures de coton et de soja.

15 L'invention a plus précisément pour objet les composés de formule générale (I)



(I)

dans laquelle R₁ représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 3 atomes de carbone, R₂ représente
20 un radical alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 3 atomes de carbone, ou bien R₁ et R₂ représentent ensemble, avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, soit un homocycle carboné comportant de 5 à 7 atomes de carbone, soit un radical thiophène et R₃ représente ou bien un groupement
25 - C - Y dans lequel Y représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical phényle ou bien un groupement -CO₂Z dans lequel Z représente soit un radical alcoyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, soit un radical cycloalcoyle
30 comportant de 3 à 7 atomes de carbone, soit un radical phényle,

soit un radical benzyle, ou bien un groupement SO_2Z_1 , dans lequel Z_1 représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone.

Dans les composés de l'invention R_1 ou R_2 représentent notamment un méthyle, un éthyle ou un propyle ou bien R_1 et R_2 représentent ensemble avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, soit un cyclopentyle, un cyclohexyle ou un cycloheptyle, soit un radical thiophène et R_3 représente notamment ou bien un groupement - $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - Y$ dans lequel Y re-

10 présente notamment un méthyle, un éthyle, un propyle ou un hexyle ou un radical phényle, ou bien un groupement - CO_2Z dans lequel Z représente notamment soit un méthyle, un éthyle, un propyle, un butyle ou un hexyle, soit un cyclopropyle, un cyclopentyle, ou un cyclohexyle, soit un radical phényle,
15 soit un radical benzyle ou bien un groupement - SO_2Z_1 dans lequel Z_1 représente un méthyle, un éthyle, un propyle, un butyle.

L'invention a plus particulièrement pour objet les composés de formule générale (I) dans lesquels R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R_3 conserve les significations précitées, les composés de formule générale (I), dans lesquels R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R_3
25 représente un groupement - CO_2Z dans lequel Z représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et notamment la (1-méthoxy carbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione. Elle a aussi pour objet les composés de formule
30 générale (I) dans lesquels R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R_3 représente un groupement - $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - Y$ dans lequel

Y représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle.

35 Les composés de l'invention sont doués de remarquables propriétés pesticides notamment herbicides.

Les propriétés herbicides de pré ou de post émergence des

des composés de l'invention peuvent être mises en évidence par des tests sur des plantes représentatives des grandes familles botaniques tels que *Triticum sativum*, *hordeum species*, *zea maïs*, *avena fatua*, *agrostis tenuis*, *lolium perenne*,
5 *alopecurus myosuroides*, *beta vulgaris*, *chenopodium chinoa*, *chrysanthemum coronarium*, *galium aparine*, *sinapis alba*, *rumex crispus*, *trifolium praetense*.

L'étude comparative des propriétés herbicides des composés de l'invention sur coton et sur *xanthium* ainsi que sur
10 soja et sur *xanthium* permet d'autre part de juger de la sélectivité des composés de l'invention dans le desherbage de ces deux plantes cultivées.

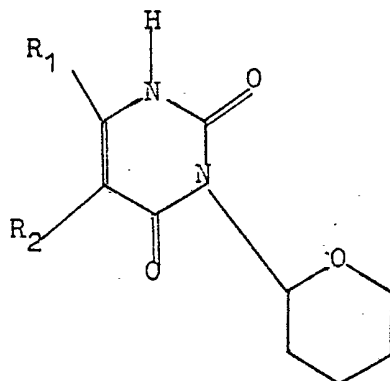
Des exemples de ces tests sont donnés plus loin dans la partie expérimentale.

15 Ils montrent l'activité herbicide sélective des composés de l'invention vis-à-vis des graminées cultivées (blé, orge, avoine, maïs).

Ils montrent également que les composés de l'invention, notamment ceux pour lesquels R_3 représente un groupement
20 - CO_2Z dans lequel Z représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone, présentent une activité herbicide sélective vis-à-vis du coton et du soja, en détruisant les adventices de ces plantes à des doses bien inférieures à celles pour lesquelles se manifeste une phyto-
25 toxicité vis-à-vis des plantes cultivées.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule générale (I) tels que définis ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir sur un composé de formule (II)

30



(II)

une base forte puis un composé de formule (III)



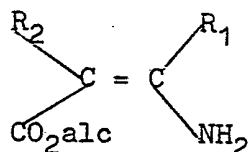
dans laquelle R_3 conserve les significations précitées et X représente un atome de carbone ou de soufre.

5 La base forte en présence de laquelle on condense le chloroformiate d'alcoyle ou le chlorure d'alcoyle sulfonyle avec le composé (II) est notamment l'hydrure de sodium ou l'amidure de sodium. La réaction peut être effectuée au sein d'un solvant organique tel que le diméthyl formamide.

10 L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé de préparation du 1-(méthoxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyran-nyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione, caractérisé en ce que l'on fait réagir sur la 3-(2'-tétrahydropyran-nyl 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-

15 dione, l'hydrure de sodium puis le chloroformiate de méthyle.

Les composés de formule générale(II) utilisés au départ du procédé de l'invention peuvent être préparés en faisant réagir un aminocrotonate de formule générale:



20 dans laquelle R_1 et R_2 conservent les significations précitées et alc représente un radical alcoyle inférieur, avec l'isocyanate de 2-tétrahydropyranyle, selon, notamment, les procédés du brevet français 2 082 768 et de la demande de brevet français déposée par la Société demanderesse le 5 Décembre

25 1974 sous le n° 74 39 802 et intitulée "Nouvelles pyrimidines substitués, procédé de préparation et application comme herbicide".

L'invention a aussi pour objet les compositions pesticides, notamment herbicides, caractérisées en ce qu'elles contiennent, comme principe actif, un au moins des composés de formule générale (I).

L'invention a plus particulièrement pour objet les compositions pesticides, notamment herbicides, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme principe actif un au moins des

35 composés, de formule(I), soit dans lesquelles R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à

3 atomes de carbone et R_3 conserve les significations précitées, soit dans lesquels R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R_3 représente un groupement CO_2Z dans lequel Z représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 3 atomes de carbone, ou en ce qu'elles contiennent comme principe actif un au moins des composés de formule (I) dans lesquels R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R_3 représente un groupement $- \text{C}(\text{O}) - Y$ dans lequel Y représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle.

L'invention a plus spécialement pour objet les compositions pesticides, notamment herbicides, caractérisées en ce qu'elles contiennent, comme principe actif la 1-(méthoxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydroprimidine 2,4-dione.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudres, granulés, suspensions, émulsions, solutions contenant le principe actif, par exemple, en mélange avec un véhicule et/ou un agent tensio-actif anionique, cationique ou non ionique assurant entre autres, une dispersion uniforme des substances de la composition. Le véhicule utilisé peut être un liquide, tel que l'eau, l'alcool, les hydrocarbures ou autres solvants organiques, une huile minérale, animale ou végétale, ou une poudre, telle que le talc, les argiles, les silicates, le kieselguhr.

Les compositions solides, présentées sous forme de poudre pour poudrage, de poudres mouillables ou de granulés, peuvent être préparées par broyage du composé actif avec un solide inerte ou par imprégnation du support solide avec une solution du principe actif dans un solvant que l'on évapore ensuite.

Outre un véhicule et/ou un agent tensio-actif, ces compositions contiennent, comme principe actif, un ou plusieurs composés de formule (I), ainsi qu'éventuellement d'autres pesticides et des substances présentant des propriétés influant sur la croissance des plantes.

Les composition de l'invention sont, bien entendu, appli-

quées à des doses suffisantes pour exercer leurs activités pesticides notamment herbicides. Les doses de matière active dans les compositions varient notamment en fonction des végétaux à détruire, de la nature du terrain, des conditions atmosphériques et de l'état d'avancement de la végétation à détruire.

Les compositions herbicides selon l'invention contiennent en général de 10 à 80% en poids et, de préférence, de 10 à 50% en poids de matière active.

10 Lors de l'utilisation des composés I, comme herbicide, les quantités de substance active appliquées varient, de préférence, entre 0,1 et 5 Kg/ha.

L'invention a également pour objet l'application des composés de formule (I) au desherbage sélectif des cultures de coton, notamment l'application des composés dans lesquels R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R_3 représente un groupement $-CO_2Z$ dans lequel Z représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 3 atomes de carbone, au desherbage sélectif des cultures de coton, et plus particulièrement l'application de la 1-(méthoxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione au desherbage sélectif des cultures de coton.

L'invention a également pour objet l'application des composés de formule générale (I) au desherbage sélectif des cultures de soja, notamment l'application des composés dans lesquels R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R_3 représente un groupement $-CO_2Z$ dans lequel Z représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 3 atomes de carbone, au desherbage sélectif des cultures de soja, et plus particulièrement l'application de la 1-(méthoxycarbonyl) 3-(2'tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione au desherbage sélectif des cultures de soja.

L'invention a aussi pour objet l'application des composés de formule (I) au desherbage sélectif des cultures de blé, d'orge, de maïs et d'avoine, notamment l'application des composés dans lesquels R_1 et R_2 représentent des radi-

caux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R_3 représente un groupement $-CO_2-Z$ dans lequel Z représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 3 atomes de carbone au desherbage sélectif des cultures de blé, d'orge, de maïs et d'avoine et plus particulièrement l'application de la 1-(méthoxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione au desherbage sélectif des cultures de blé, d'orge, de maïs et d'avoine.

10 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter :
Exemple 1 : 1-(Carbethoxy)3-(2'-tétrahydropyranyl) 5,6-diméthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Dans 1120 cm³ de diméthyl formamide on introduit 224 g de 3-(2'tétrahydropyranyl) 5,6-diméthyl-1,2,3,4-tétrahydropyri-
15 midine-2,4-dione, puis progressivement à 20°C, 50 g d'une sus-
pension d'hydrure de sodium à 50% dans l'huile de vaseline, agite pendant 2 heures à 20°C, ajoute progressivement 124 g de chloroformiate d'éthyle, agite pendant 20 heures à 20°C, concentre à sec par distillation sous pression réduite, ajoute
20 de l'éther de pétrole au résidu, agite, laisse décanter, élimine l'éther de pétrole, recommence l'opération à plusieurs reprises, concentre à sec sous pression réduite, dissout le résidu dans le chlorure de méthylène, élimine, par filtration, l'insoluble résiduel, chromatographie le filtrat sur silice,
25 cristallise dans l'éther isopropylique et obtient 94,4 g de 1-carbethoxy 3-(2'tétrahydropyranyl) 5,6-diméthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

F = 74°C.

Exemple 2 : 1-(1'-méthyl éthyl oxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydro-
30 pyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Dans 500 cm³ de diméthyl formamide, on introduit 47,6 g de 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4 tétra-
hydropyrimidine 2,4-dione, ajoute 10 g de suspension d'hydrure
35 de sodium à 50% dans l'huile de vaseline, agite pendant 15 minutes à 20°C, introduit progressivement, à 20°C, 24,4 g de chloroformiate d'isopropyle, agite pendant 30 minutes à + 20°C, verse le mélange réactionnel dans un mélange d'eau et de glace, extrait au chlorure de méthylène, concentre à sec par

distillation sous pression réduite, ajoute de l'éther isopropylique au résidu, agite, élimine par filtration l'insoluble formé, concentre le filtrat à sec par distillation sous pression réduite, chromatographie le résidu sur silice 5 en éluant par un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (1/1), ajoute de l'éther de pétrole (eb. 35-70°C) au résidu cristallisé, essore, sèche et obtient 11 g de 1-(1-méthyl éthyloxy-carbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

10 F = 118°C.

Analyse : C₁₆ H₂₄ N₂O₅ (324,37)

	C%	H%	N%
Calculé	59,24	7,46	8,64
Trouvé	59,0	7,4	8,5

15 Exemple 3 : 1-(éthoxy-carbonyl)3-(2-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine-2,4-dione.

Dans 9 litres de diméthyl formamide on introduit 1,5 kg de 3-(2-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione, introduit progressivement à 0°C, 20 450 g d'une suspension huileuse à 50% d'hydrure de sodium, agite pendant une heure à + 15°C, introduit lentement en une heure trente minutes, à 20°C, 1,35 kg de chloroformiate d'éthyle, agite pendant 20 heures à + 20°C, verse le mélange réactionnel dans un mélange d'eau, de glace et de chlorure de 25 méthylène, agite, décante, extrait à nouveau au chlorure de méthylène, lave la solution organique successivement avec une solution de soude N, une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis à l'eau, la sèche, concentre à sec par distillation sous pression réduite, dissout ce résidu dans le ben- 30 zène, ajoute de la silice colloïdale, agite, filtre pour éliminer la silice, concentre le filtrat à sec par distillation sous pression réduite, dissout le résidu dans l'éther isopropylique, ajoute de l'heptane, agite, isole pour essorage, le précipité formé, le cristallise dans l'éther isopro- 35 pylique et obtient 1,05 kg de 1-(éthoxycarbonyl)3-(2-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione

F = 85°C

<u>Analyse</u> :	C ₁₅	H ₂₂	N ₂	O ₅	(310,35)
	C%		H%		N%
Calculé	58,04		7,14		9,02
Trouvé	58,3		7,4		9,0

5 Spectre UV (éthanol)max. à 264 nm, $\epsilon = 9700$ Exemple 4 : 1-(méthoxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

10 Dans 300 cm³ de diméthylformamide on introduit 48 g de 3-(2-tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione, ajoute, progressivement 10 g de suspension d'hydrure de sodium à 50% dans l'huile de vaseline, agite pendant une heure et trente minutes à 20°C, ajoute 21 g de chloroformiate de méthyle, agite pendant 16 heures à 20°C, verse le

15 mélange réactionnel dans un mélange d'eau et de glace, extrait au chlorure de méthylène, concentre à sec par distillation sous pression réduite, chromatographie le résidu sur silice en éluant par un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (1-1) et obtient 22 g de 1-(méthoxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydro-

20 pyranyle) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Spectre UV (éthanol)max. à 265 nm $\epsilon = 8200$ Spectre de RMN (deutérochloroforme)

25 pics à 0,90 - 1,02 - 1,13 ppm attribués aux hydrogènes du méthyle de l'éthyle en position 5.

pic à 2,12 ppm attribué aux hydrogènes du méthyle en position 6.

pics à 2,22 - 2,33 - 2,45 - 2,58 ppm attribués aux hydrogènes du méthylène de l'éthyle en position 5.

30 pic à 4,0 ppm attribué aux hydrogènes du méthyle du méthoxy carbonyle.

pics à 5,75 - 5,78 - 5,95 - 5,98 ppm attribués à l'hydrogène en position 1 du cycle 2-tétrahydropyranyle.

35 Exemple 5 : 1 (n-hexyloxy-carbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Dans 500 cm³ de diméthylformamide on introduit 47,6 g de 3-(2'-tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione, ajoute, progressivement, 10 g de suspension à 50% d'hydrure de sodium dans l'huile, agite pendant

une heure à 20°C, introduit lentement 32,9 g de chloroformiate de n-hexyle, agite à 20°C pendant 44 heures, verse le mélange réactionnel dans un mélange d'eau et de glace, extrait au chlorure de méthylène, concentre à sec par distillation sous pression réduite, chromatographie le résidu sur silice en éluant par un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (1/1), puis par un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (8-2) et extrait 12 g de 1-(n-hexyloxy-carbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.


Spectre de RMN (deuteriochloroforme)

pic à 0,9 ppm attribué aux hydrogènes du méthyle de la chaîne hexyle.

pics à 0,93 - 1,05 - 1,17 ppm attribués aux hydrogènes du méthyle terminal de l'éthyle en position 5.

pic à 2,14 ppm attribué aux hydrogènes du méthyle en position 6.

pics à 3,33 - 4,17 ppm attribués aux hydrogènes du méthylène en position 3 du cycle tétrahydropyranique.

20 pics à 4,28 - 4,4 - 4,52 ppm attribués aux hydrogènes du méthylène du groupement hexyle en position α du 

pics à 5,82 - 5,85 - 5,98 - 6,02 ppm attribués à l'hydrogène en position 1 du cycle tétrahydropyranyle.

25 Exemple 6 : 1-(propyloxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Dans 500 cm³ de diméthylformamide on introduit 47,6 g de 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione, ajoute lentement 10 g de suspension à 50% d'hydrure de sodium dans l'huile, agite pendant 15 minutes à + 20°C, ajoute progressivement à + 20°C, 25 g de chloroformiate de propyle, agite pendant 30 minutes à 20°C, verse le mélange réactionnel dans un mélange d'eau et de glace, élimine par filtration l'insoluble formé, concentre le filtrat à sec par distillation sous pression réduite, chromatographie le résidu sur silice en éluant avec un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (1-1) et obtient 20 g de 1-(propyloxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropropanyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Analyse : C₁₆ H₂₄ N₂O₅ (324,37)
 C% H% N%

Calculé 59,24 7,46 8,64

Trouvé. 59,2 7,7 8,2

5 Exemple 7 : 1-(éthoxycarbonyl)3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-isopropyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Dans 200 cm³ de diméthylformamide on introduit 35,8 g de 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-isopropyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione, ajoute lentement 6,8 g d'une suspension à 50% d'hydrure de sodium dans l'huile, agite pendant 45 minutes à + 20°C, introduit progressivement 30,8 g de chloroformiate d'éthyle, agite pendant 72 heures à 20°C, verse le mélange réactionnel dans l'eau, extrait au chloroforme, concentre à sec par distillation sur pression réduite, chromatographie le résidu sur gel de silice en éluant par un mélange de benzène et d'acétate d'éthyle (4-6) et obtient 28,5 g de 1-(éthoxycarbonyl)3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-isopropyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione brut.

Spectre de RMN (deutérochloroforme).

20 pics à 1,21 - 1,32 ppm attribués aux hydrogènes des méthyle de l'isopropyle.

pics à 1,30 - 1,42 - 1,53 ppm attribués aux hydrogènes du méthyle de -CO₂ C₂H₅

25 pics à 4,28 - 4,40 - 4,52 - 4,63 ppm attribués aux hydrogènes du méthylène de -CO₂ C₂H₅

pic à 2,14 ppm attribué aux hydrogènes de CH₃ - C =

Exemple 8 : 1-(cyclohexylcarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Dans 500 cm³ de diméthylformamide on introduit 47,6 g de 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione, ajoute lentement 10 g d'une suspension à 50% d'hydrure de sodium dans l'huile, ajoute goutte à goutte à + 20°C, 32,4 g de chloroformiate de cyclohexyle, agite pendant 30 minutes à + 20°C, verse le mélange réactionnel dans un mélange d'eau et de glace, extrait au chlorure de méthylène, concentre à sec par distillation sous pression réduite, cristallise le résidu dans l'acétate d'éthyle, élimine par filtration l'insoluble formé, concentre le filtrat à sec par distil-

lution sous pression réduite, chromatographie le résidu sur silice en éluant par un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (1-1) et obtient 26 g de 1-(cyclohexylcarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydro-5 pyrimidine 2,4 -dione.

Spectre de RMN (deutérochloroforme)

pics à 0,92 - 1,05 - 1,17 ppm attribués aux hydrogènes du méthyle, de l'éthyle en position 5.

pics à 2,25 - 2,37 - 2,48 - 2,60 ppm attribués aux hydrogènes du méthylène de l'éthyle en position 5.

pic à 2,15 ppm attribué aux hydrogènes de $\text{CH}_3-\overset{1}{\text{C}}=$

pics à 3,17 - 4,33 ppm attribués au méthylène en position 3 du cycle tétrahydropyranyle.

pics de 3,0 - 4,35 ppm attribués aux autres protons du cycle tétrahydropyranyle.

pic 4,9 ppm attribué à l'hydrogène angulaire du cyclohexane.

pics à 5,78 - 5,81 - 5,97 - 6,0 ppm attribués à l'hydrogène angulaire du tétrahydropyranyle.

Exemple 9 : 1-(phénoxy-carbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Dans 250 cm³ de diméthylformamide on introduit 23,8 g de 3-(2'-tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione, ajoute lentement 5 g d'une suspension d'hydrure de sodium à 50% dans l'huile, agite pendant 30 minutes, ajoute 15,6 g de chloroformiate de phényle, agite pendant 30 minutes à 20°C, verse le mélange réactionnel dans l'eau, extrait au chlorure de méthylène, concentre à sec par distillation sous pression réduite, chromatographie le résidu sur silice en éluant avec un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (7-3) et obtient 11 g de 1-(phénoxy-carbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Analyse : $\text{C}_{19} \text{H}_{22} \text{N}_2\text{O}_5$ (358,42)

	C%	H%	N%
Calculé	63,66	6,19	7,82
Trouvé	63,6	6,5	7,6

Calculé

Trouvé

Spectre RMN (deutérochloroforme)

pics à 0,95 - 1,07 - 1,18 ppm attribués aux hydrogènes du méthyle de l'éthyle en position 5.

pic à 2,27 ppm attribué aux hydrogènes du méthyle en posi-

tion 6.

pics à 2,28 - 2,40 - 2,52 - 2,63 ppm attribués aux hydrogènes du méthylène de l'éthyle en position 5.

pics de 3,17 à 4,33 ppm attribués aux hydrogènes du méthylène en position 3 du cycle tétrahydropyranyle.

pics à 5,83 - 5,93 - 6,02 - 6,05 ppm attribués à l'hydrogène en position 1 du cycle tétrahydropyranyle.

pic à 7,36 ppm attribué aux hydrogènes du noyau aromatique.

Exemple 10 : 1-(benzyloxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Dans 300 cm³ de diméthylformamide, on introduit 35,7 g de 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione, ajoute progressivement 7,2 g de suspension d'hydrure de sodium à 50% dans l'huile, agite pendant une heure à 25°C, ajoute goutte à goutte 50 g de chloroformate de benzyle, agite pendant 4 heures à 25°C, verse le mélange réactionnel dans l'eau, extrait au chlorure de méthylène, concentre à sec par distillation sous pression réduite, chromatographie le résidu sur silice en éluant par un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (1-1) et obtient 10 g de 1-(benzyloxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Spectre de RMN (deutérochloroforme)

pics à 0,9 - 1,03 - 1,15 ppm attribués aux hydrogènes du méthyle de l'éthyle en position 5.

pics à 1,33 - 2,0 ppm attribués aux hydrogènes des méthylènes en position 4,5,6 du cycle tétrahydropyranyle.

pic à 2,02 ppm attribué aux hydrogènes du méthyle en position 6.

pics à 3,0 - 4,17 ppm attribués aux hydrogènes du méthylène en position 3 du cycle tétrahydropyranyle.

pic à 5,47 ppm attribué aux hydrogènes du méthylène du benzyle.

pics à 5,87 - 6,05 ppm attribués à l'hydrogène en position 1 du cycle tétrahydropyranyle.

pics à 7,33 - 7,5 ppm attribués aux hydrogènes des noyaux aromatiques.

Exemple 11 : 1-carbathoxy 3-(2-tétrahydropyranyl) 1,2,3,4,6,7 hexahydro 5H cyclopentapyrimidine 2,4-dione.

Dans 900 cm³ de diméthylformamide on dissout 138 g de 3-

(2'-tétrahydropyranyle) hexahydropentapyrimidine 2,4-dione, ajoute lentement 44 g d'une suspension d'hydrure de sodium à 50% dans l'huile, agite pendant 2 heures à + 20°C, ajoute progressivement à +20°C, 135,6 g de chloroformiate d'éthyle, 5 agite pendant 40 heures à + 20°C, verse le mélange réactionnel dans un mélange d'eau et de glace, extrait au chlorure de méthylène, concentre à sec par distillation sous pression réduite, ajoute au résidu de l'éther de pétrole (eb 35 - 75°C), agite, élimine l'éther de pétrole, recommence la même opération, 10 dissout le résidu dans l'éther éthylique, chromatographie sur silice, en éluant à l'éther éthylique et obtient 158 g de 1-(carbéthoxy) 3-(2'-tétrahydropyranyle) 1,2,3,4,6,7-hexahydro 5H-cyclopentapyrimidine 2,4-dione.

Spectre UV (éthanol)

15 max. 267 nm, ϵ 9000.

Exemple 12 : 1(acétyl) 3-(2'tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Dans 300 cm³ de diméthyl formamide on introduit 54,7 g de 3-(2'-tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydro- 20 pyrimidine 2,4-dione, ajoute, lentement, 11,4 g de suspension d'hydrure de sodium à 50% dans l'huile, agite pendant 2 heures à 20°C, ajoute lentement 19,7 g de chlorure d'acétyle, agite pendant 80 heures, verse le mélange réactionnel sur un mélange d'eau et de glace, extrait à l'acétate d'éthyle, concentre à 25 sec par distillation sous pression réduite, ajoute au résidu 400 cm³ d'un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (1-1), élimine par filtration l'insoluble formé, chromatographie le filtrat sur silice en éluant par un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (1-1), concentre à sec par dis- 30 tillation sur pression réduite, lave le concentrat à l'éther de pétrole (eb. 35-75°C) et obtient 13,9 g de 1(acétyl) 3-(2'tétrahydropyranyle) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione,

F = 80°C.

35 Après cristallisation dans l'acétate d'éthyle on obtient un produit (F = 80°C), dont les caractéristiques sont les suivantes :

Analyse : C₁₄ H₂₀ N₂O₄ (280,32)
C% H% N%

Calculé.	59,99	7,19	9,99
Trouvé	60,0	7,2	10,0

Spectre de RMN (deutérochloroforme)

pics à 0,93 - 1,07 - 1,2 ppm et 2,28 - 2,4 - 2,53 - 2,67 ppm
 5 attribués aux hydrogènes $\text{>C}-\text{C}_2\text{H}_5$

pic à 2,01 ppm attribué à $-\text{COCH}_3$.

pic à 2,67 ppm attribué à $\text{>C}-\text{CH}_3$

pics à 2,66 - 3,33 ppm attribués à $-\text{CH}_2\text{O}-$ du tétrahydropyranyle.

10 pics à 5,87 - 6,05 ppm attribués à l'hydrogène angulaire du tétrahydropyranyle.

Exemple 13 : 1-(benzoyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Dans 100 cm³ de diméthyl formamide on introduit 23,8 g
 15 de 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione, ajoute progressivement 4,8 g de suspension d'hydrure de sodium à 50% dans l'huile, agite pendant 1 heure, ajoute goutte à goutte 15,4 g de chlorure de benzoyle, agite pendant 66 heures à 20°C, verse le mélange réactionnel sur un
 20 mélange d'eau et de glace, extrait à l'acétate d'éthyle, concentre à sec sous pression réduite, chromatographie le résidu sur silice en éluant par un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (1-1) et obtient 19,6 g de 1-benzoyl 3-(2'- tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine
 25 2,4-dione,
 F = 154°C.

Après cristallisation dans l'acétate d'éthyle le produit obtenu (F = 154°C) présente les caractéristiques suivantes :

Analyse : C₁₉ H₂₂ N₂O₄ (342,39)

30	C%	H%	N%
Calculé	66,64	6,48	8,18
Trouvé	66,4	6,6	8,1

Spectre de RMN (deutérochloroforme)

pics à 1,0 - 1,12 - 1,23 ppm attribués aux hydrogènes du méthyle de l'éthyle en position 5.

pic à 1,92 ppm attribué aux hydrogènes du méthyle en position 6.

pics à 2,33 - 2,45 - 2,53 - 2,58 ppm attribués aux hydrogènes du méthylène de l'éthyle en position 5.

pics à 3,33 - 4,33 ppm attribués à - CH₂-O-.

pics à 6,05 - 6,38 ppm attribués à l'hydrogène angulaire du tétrahydropyrane.

pics à 7,95 - 8,13 ppm attribués aux hydrogènes du phényle en 5 α du C = O.

pics à 7,42 - 7,83 ppm attribués aux autres hydrogènes aromatiques.

Exemple 14 : 1-(méthyl sulfonyl)3-(2'-tétrahydropyranyl) 1,2,3,4,6,7 hexahydro 5H-cyclopentapyrimidine 2,4-dione.

10 Dans 300 cm³, de diméthyle formamide on introduit 46 g de 3-(2'-tétrahydropyranyl) 1,2,3,4,6,7 hexahydro 5H cyclopentapyrimidine, ajoute lentement 10 g de suspension à 50% d'hydrure de sodium dans l'huile, agite pendant 30 minutes à + 20°C, ajoute progressivement 25 g de chlorure de méthane

15 sulfonyle, agite à + 20°C pendant 16 heures, verse le mélange réactionnel dans l'eau, extrait à l'acétate d'éthyle, concentre à sec par distillation sous pression réduite, ajoute de l'éther isopropylique au résidu, agite, isole par essorage le précipité formé, le cristallise dans l'éthanol et

20 obtient 24 g de 1-(méthyl sulfonyl)3-(2'-tétrahydropyranyl) 1,2,3,4,6,7-hexahydro 5H-cyclopentapyrimidine 2,4-dione, F = 156°C.

Analyse : C₁₃ H₁₈ N₂O₅S (314,36)

	C%	H%	N%	S%	O%
25 Calculé.	49,67	5,77	8,91	10,20	25,45
Trouvé	49,4	5,8	8,6	10,3	25,6

Exemple 15 : Etude de l'activité herbicide des composés de l'invention.

1) - Tests utilisés.

30 Les principaux tests utilisés dans l'étude herbicide des composés de l'invention sont décrits ci-après.

A) Etude de l'activité herbicide de pré- ou de post-émergence.

35 Les végétaux utilisés (Avena Sativa, Avena Fatua, Triticum Sativum, Hordeum Spec., Zea Maïs, Agrostis Tenuis, Lolium Perenne, Alopecurus Myosuroides, Beta Vulgaris, Chenopodium Chinao, Chrysanthemum Coronarium, Sinapis Alba, Rumex Crispus, Trifolium Praetense, Galium Aparine) sont cultivés en bac de

de culture (23 X 14 X 4 cm), à double fond, l'arrosage s'effectuant par dessous. Les espèces sont placées, à raison de 20 graines par espèce, en lignes espacées de 3 cm, dans un bac unique, et il y a 4 essais pour chaque concentration. Les conditions de culture sont les suivantes : température : 20°C ± 2°C, humidité : 60% environ, éclairement : par tube fluorescent (lumière du jour + blanc brillant) de six heures à vingt-deux heures, chaque jour. Le mélange terreux utilisé est composé de 10 volumes de terre franche, de 10 volumes de sable de rivière et de 2 volumes de tourbe.

Pour les essais de pré-émergence, le traitement est effectué vingt-quatre heures après le semis et le premier arrosage est effectué par aspersion de façon à entraîner une partie du produit au niveau des graines.

15 Le traitement de post-émergence est effectué sur les parties aériennes, après vingt et un jours de culture.

Le produit à étudier est appliqué, dans des conditions standard, à l'aide d'un micro-pulvérisateur, à des doses correspondant à 5, 2,5 - 1,25, 0,625 et 0,312 Kg/ha et une dilution correspondant à 560 l/ha.

On effectue un essai avec un témoin non traité. Cet essai comporte le même nombre de plantules que les plantules traitées.

25 Le contrôle final est effectué par dénombrement de plantules vingt et un jours après traitement.

Les résultats sont exprimés en pourcentage de réduction du nombre de plants (pourcentage de mortalité) M :

$$30 \quad M = \frac{\text{Nombre de plantules témoin} - \text{nombre de plantules traitées}}{\text{Nombre de plantules témoin}} \times 100$$

\ toujours vivantes

On peut également exprimer les résultats en pourcentage de réduction de la végétation (R.P.)

35 Le type d'étude permet de mettre en évidence la possibilité de desherbage sélectif des graminées cultivées (avoine, blé, maïs, orge)

B) Etude de l'activité herbicide comparée sur coton et sur xanthium, ou sur soja et sur xanthium.

Dans une salle tropicalisée on fait pousser en pot des

plants de coton (ou de soja) et des plants de xanthium.

Dans les essais de pré-émergence on effectue le traitement à la surface du sol à l'aide d'un pulvérisateur.

Dans les essais de post-émergence on effectue le traitement par pulvérisation sur le plant au stade "deux feuilles" et pour le xanthium au bout de 3 semaines (plants de 10 cm environ).

Les numérations sont effectuées au bout de 45 jours après le traitement.

10 On exprime les résultats en pourcentage de mortalité (M) ou en pourcentage de réduction de poids (R.P.).

2) Résultats obtenus pour divers composés de l'inventionA) Résultats concernant le 1-(méthoxycarbonyl) 3-(2'-
tétrahydrovranyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine
2,4-dione.

5 a - Tests de pré-émergence

Plantes traitées	DOSES			
	5kg/ha	2,5kg/ha	1,25kg/ha	0,625kg/ha
Triticum Sativum	M : 0 R.P. 56	M : 0 R.P. 52	M : 0 R.P. 53	M : 0 R.P. 0
Hordeum Spec.	M : 0 R.P. 68	M : 0 R.P. 65	M : 0 R.P. 40	M : 0 R.P. 36
Zea Maïs	M : 0 R.P. 30	M : 0 R.P. 63	M : 0 R.P. 37	M : 0 R.P. 23
Avena Fatua	M : 0 R.P. 54	M : 0 R.P. 57	M : 0 R.P. 15	M : 0 R.P. 21
Agrostis Tenuis	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Lolium Perenne	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Alopecurus Myosuroïdes	M : 100	M : 62 R.P. 89	M : 100	M : 0 R.P. 80
Beta Vulgaris	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Chrysanthemum Coronararium	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Galium Aparine	M : 100	M : 60 R.P. 72	M : 57 R.P. 71	M : 0
Sinapis Alba	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Rumex Crispus	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Trifolium Praetense	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100

b - Tests de post-émergence

Plantes traitées	DOSES			
	5kg/ha	2,5kg/ha	1,25kg/ha	0,625kg/ha
Triticum Sativum	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Hordeum Spec.	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Zea Maïs	M : 100	M : 100	M : 30 R.P. 64	M : 0
Avena Fatua	M : 100	M : 100	M : 100	M : 60 R.P. 84
Agrostis Tenuis	M : 100	M : 100	M : 100	
Lolium Perenne	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Alopecurus Myosuroides	M : 100	M : 100	M : 100	M : 75 R.P. 96
Beta Vulgaris	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Chrysanthemum Coronarum	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Galium Aparine	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Sinapis Alba	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Rumex Crispus	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Trifolium Praetense	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100

Conclusion : En pré-émergence, bonne activité sélective pour desherber les graminées cultivées. En post-émergence activité herbicide élevée sur les adventices comme sur les graminées cultivées.

C - Test d'activité herbicide comparée sur coton, soja et xanthium
Test de post-émergence.

	COTON			SOJA			XANTHIUM														
	Doses en Kg MA/Ha	Critères		Doses en Kg MA/Ha	Critères		Doses en Kg MA/Ha	Critères													
	1,0	M RP	0 18,5	0,635	M RP	0 0	0,312	M RP	0 0	0,156	M RP	0 0	1,0	M	100	0,312	M	100	0,156	M	100

Test de pré-émergence.

	COTON			SOJA			XANTHIUM																													
	Doses en Kg MA/ha	Critères		Doses en Kg MA/ha	Critères		Doses en Kg MA/ha	Critères		Doses en Kg MA/ha	Critères		Doses en Kg MA/ha	Critères		Doses en Kg MA/ha	Critères		Doses en Kg MA/ha	Critères																
	1,25	M RP	0 12	1,0	M RP	0 0	0,5	M	0	1,25	M	100	0,625	M RP	50 35	0,312	M	0	1,25	M	100	0,156	M	0	1,0	M	100	0,5	M	100	1,25	M	100	0,25	M	100

Conclusion : En post-émergence comme en pré-émergence le coton et le soja sont peu attaqués ou inattaqués, tandis que le xanthium est détruit.

B) Résultats concernant le 1-(benzyloxycarbonyl) 3-(2'-
tétrahydrovranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétra-
hydropyrimidine 2,4-dione.

a) Tests de pré-émergence.

Plantes traitées	DOSES			
	5kg/ha	2,5kg/ha	1,25kg/ha	0,625kg/ha
Triticum Sativum	M : 0 R.P:69	M : 0 R.P:73	M : 0 R.P:66	M : 0 R.P:53
Hordeum Spec.	M : 0 R.P:85	M : 0 R.P:82	M : 0 R.P:66	M : 0 R.P:37
Zea Maïs	M : 0 R.P:36	M : 0 R.P:0	M : 0 R.P:0	M : 0 R.P:0
Avena Fatua	M : 45 R.P:85	M : 0 R.P:76	M : 0 R.P:49	M : 0 R.P:28
Agrostis Tenuis	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Lolium Perenne	M : 100	M : 100	M : 52 R.P. 93	M : 0 R.P. 77
Alopecurus Myosuroides	M : 35 R.P.96	M : 74 R.P.96	M : 0 R.P.87	M : 0 R.P. 75
Beta Vulgaris	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Chrysanthemum Coronarum	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Galium Aparine	M : 100	M : 78 R.P. 91	M : 30 R.P. 65	M : 0 R.P. 26
Sinapis Alba	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Rumex Crispus	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Trifolium Praetense	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100

b) Test du post-émergence

Plantes traitées	DOSES			
	5kg/ha	2,5kg/ha	1,25kg/ha	0,625kg/ha
Triticum Sativum	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Hordeum Spec.	M : 100	M : 100	M : 100	M : 70 R.P. 91
Zea Maïs	M : 100	M : 120 R.P. 45	M : 20 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Avena Fatua	M : 100	M : 100	M : 100	M : 60 R.P. 81
Agrostis Tenuis	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Lolium Perenne	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Alopecurus Myosuroides	M : 100	M : 100	M : 100	M : 55 R.P. 91
Beta Vulgaris	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Chrysanthemum Coronararium	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Galium Aparine	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Sinapis Alba	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Rumex Crispus	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Trifolium Praetense	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100

Conclusion : En pré-émergence bonne activité sélective pour desherber les graminées cultivées. En post-émergence activité herbicide élevée tant vis-à-vis des graminées cultivées que des adventices. Le maïs présente toutefois une résistance suffisante pour envisager un desherbage sélectif de cette graminée.

C) Résultats concernant le 1-(carbethoxy)3-(2'-tétrahydro-
 pyranyl) 1,2,3,4,6,7 hexahydro 5H cyclopentapyrimidine
 2,4-dione. Tests de pré-émergence/

Plantes traitées	<u>DOSES</u>			
	2,5Kg/ha	1,25Kg/ha	0,625Kg/ha	0,312Kg/ha
Triticum Sativum	M : 0	M : 0	M : 0	M : 0
Hordeum Spec.	M : 53	M : 41	M : 0	M : 0
Zea Maïs	M : 0	M : 0	M : 0	M : 0
Avena Fatua	M : 87	M : 62	M : 0	M : 0
Agrostis Tenuis	M : 100	M : 85	M : 88	M : 88
Lolium Perenne	M : 100	M : 96	M : 93	M : 84
Beta Vulgaris	M : 98	M : 100	M : 80	M : 43
Chenopodium Chinoa	M : 92	M : 51	M : 48	M : 0
Chrysanthemum Coronarum	M : 100	M : 100	M : 100	M : 40
Sinapis Alba	M : 100	M : 100	M : 97	M : 94
Rumex Crispus	M : 74	M : 92	M : 24	M : 0
Trifolium Praetense	M : 98	M : 88	M : 71	M : 42

Conclusion : Le composé testé est doué d'une bonne activité
 herbicide selective permettant notamment de desherber le blé
 et le maïs.

D - Résultats concernant le 1-(n-hexyloxycarbonyl) 3-(2'-
tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidi-
dine, 2,4-dione a) Tests de post-émergence

Plantes traitées	DOSES		
	2,5kg/ha	1,25Kg/ha	0,625kg/ha
Triticum Sativum	M : 100	M : 0 R.P. 10	M : 50 R.P. 92
Hordeum Spec.	M : 100	M : 100	M : 20 R.P. 72
Zea Maïs	M : 50 R.P. 71	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Avena Fatua	M : 100	M : 60 R.P. 91	M : 0 R.P. 21
Agrostis Tenuis	M : 100	M : 100	M : 100
Lolium Perenne	M : 100	M : 40 R.P. 92	M : 20 R.P. 69
Alopecurus Myosuroides	M : 100	M : 100	M : 20 R.P. 77
Beta Vulgaris	M : 100	M : 100	M : 100
Chenopodium chinoa	M : 100	M : 100	M : 80 R.P. 89
Chrysanthemum Coronarium	M : 100	M : 100	M : 55 R.P. 99
Galium Aparine	M : 100	M : 100	M : 100
Sinapis Alba	M : 100	M : 100	M : 100
Rumex Crispus	M : 100	M : 100	M : 100
Trifolium Praetense	M : 100	M : 100	M : 100

Conclusion : En post-émergence on note une sélectivité sur
graminées cultivées.

b) Tests d'activité herbicide comparé sur coton et xanthium (pré-émergence).

		Coton			Xanthium		
doses en Kg/ha		1,0	0,5	0,25	1,0	0,5	0,25
		M RP	M RP	M	M	M	M
		85 62	32 6	0	100	100	100

Conclusion : Bonne activité sélective, le xanthium étant détruit et le coton peu ou pas attaqué.

- 27 -

E) Résultats concernant le 1-(éthoxycarbonyl)3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

a) Tests de post-émergence.

Plantes traitées	DOSES			
	5kg/ha	2,5kg/ha	1,25Kg/ha	0,625kg/ha
Triticum Sativum	M : 100	M : 100	M : 100	M : 50 R.P. 84
Hordeum Spec.	M : 100	M : 100	M : 100	M : 50 R.P. 90
Zea Maïs	M : 75 R.P. 95	M : 70 R.P. 84	M : 0 R.P. 24	M : 0 R.P. 20
Avena Fatua	M : 100	M : 100	M : 100	M : 26 R.P. 68
Agrostis Tenuis	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Lolium Perenne	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Alopecurus Myosuroides	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Beta Vulgaris	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Chenopodium chinosa	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Chrysanthemum Coronarum	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Galium Aparine	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Sinapis Alba	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Rumex Crispus	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Trifolium Praetense	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100

Plantes traitées	<u>DOSES</u>			
	0,312Kg/ha	0,156kg/ha	0,078Kg/ha	0,039Kg/ha
Triticum Sativum	M : 0 R.P. 30	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Hordeum Spec.	M : 45 R.P. 78	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Zea Maïs	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Avena Fatua	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Agrostis Tenuis	M : 100	M : 100	M : 66 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Lolium Perenne	M : 61 R.P. 90	M : 0 R.P. 64	M : 0 R.P. 38	M : 0 R.P. 0
Alopecurus Myosuroides	M : 100	M : 36 R.P. 71	M : 0 R.P. 55	M : 0 R.P. 0
Beta Vulgaris	M : 56 R.P. 93	M : 27 R.P. 65	M : 0 R.P. 51	M : 0 R.P. 0
Chenopodium chinosa	M : 100	M : 100	M : 100	M : 0
Chrysanthemum Coronarium	M : 100	M : 79 R.P. 83	M : 21 R.P. 29	M : 0 R.P. 0
Galium Aparine	M : 100	M : 100	M : 0 R.P. 44	M : 0 R.P. 0
Sinapis Alba	M : 18 R.P. 78	M : 0 R.P. 53	M : 0 R.P. 29	M : 0 R.P. 0
Rumex Crispus	M : 40 R.P. 84	M : 0 R.P. 64	M : 0 R.P. 42	M : 0 R.P. 0
Trifolium Praetense	M : 93 R.P. 97	M : 79 R.P. 89	M : 29 R.P. 43	M : 0 R.P. 0

b) Test de pré-émergence

Plantes traitées	DOSES			
	5kg/ha	2,5kg/ha	1,25Kg/ha	0,625Kg/ha
Triticum Sativum	M : 84 R.P. 79	M : 0 R.P. 57	M : 0 R.P. 46	M : 0 R.P. 0
Hordeum Spec.	M : 100	M : 68 R.P. 93	M : 0 R.P. 74	M : 0 R.P. 54
Zea Maïs	M : 0 R.P. 37	M : 0 R.P. 24	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Avena Fatua	M : 25 R.P. 75	M : 0 R.P. 67	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Agrostis Tenuis	M : 0 R.P. 0	M : 95 R.P. 0	M : 94 R.P. 0	M : 91 R.P. 0
Lolium Perenne	M : 100	M : 100	M : 87 R.P. 95	M : 60 R.P. 87
Alopecurus Myosuroides	M : 59 R.P. 90	M : 33 R.P. 79	M : 33 R.P. 62	M : 0 R.P. 66
Beta Vulgaris	M : 100	M : 100	M : 100	M : 72 R.P. 92
Chenopodium chinosa	M : 100	M : 100	M : 100	M : 89 R.P. 88
Chrysanthemum Coronarum	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Galium Aparine	M : 92 R.P. 98	M : 75 R.P. 95	M : 83 R.P. 97	M : 78 R.P. 93
Sinapis Alba	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Rumex Crispus	M : 100	M : 100	M : 100	M : 82 R.P. 95
Trifolium Praetense	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100

Conclusion : En post-émergence à dose suffisamment faible, le composé testé permet d'envisager un desherbage sélectif des graminées cultivées. Néanmoins à ces doses les performances du composé sur les adventices sont un peu faibles. En pré-émergence on note une sélectivité appréciable vis-à-vis des graminées cultivées et notamment vis-à-vis du maïs.

- 30 -

c) Tests d'activité herbicide comparée sur coton et xanthium.

	Test de post-émergence	
	1 kg/ha	0,5 Kg/ha
Xanthium	100%	100%
Coton	0%	0%

	Test de pré-émergence	
	0,5 Kg/ha	0,25 kg/ha
Xanthium	100%	100%
Coton	0%	0%

Conclusion : Bonne activité herbicide sélective sur le coton qui n'est pas attaqué aux doses utilisées, alors que le xanthium est détruit totalement.

- 31 -

F) Résultats concernant le 1-(phénoxy-carbonyl) 3-(2-tétrahydro-pyranvl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

Test de post-émergence

Plantes traitées	DOSES			
	5kg/ha	2,5kg/ha	1,25Kg/ha	0,625Kg/ha
Triticum Sativum	M : 100	M : 100	M : 60 R.P. 96	M : 0 R.P. 47
Hordeum Spec.	M : 100	M : 100	M : 80 R.P. 96	M : 0 R.P. 53
Zea Maïs	M : 60 R.P. 81	M : 11 R.P. 53	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Avena Fatua	M : 100	M : 100	M : 40 R.P. 75	M : 0 R.P. 38
Agrostis Tenuis	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Lolium Perenne	M : 100	M : 100	M : 100	M : 50 M : 84
Alopecurus Myosuroides	M : 100	M : 100	M : 100	M : 80 R.P. 89
Beta Vulgaris	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Chenopodium chinosa	M : 100	M : 100	M : 100	M : 0
Chrysanthemum Coronararium	M : 100	M : 100	M : 100	M : 80 R.P. 51
Galium Aparine	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Sinapis Alba	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Rumex Crispus	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Trifolium Praetense	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100

Conclusion : Dans ce test de post-émergence à 1,25 Kg/ha ou 0,625 Kg/ha, le maïs est inattaqué alors que les adventices sont détruits.

G) Résultats concernant le 1-(benzoxyl) 3-(2-tétrahydropyranyl)
5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

a) Test de pré-émergence.

Plantes traitées	DOSES			
	5kg/ha	2,5kg/ha	1,25kg/ha	0,625kg/ha
Triticum Sativum	M : 0	M : 0	M : 0	M : 0
Hordeum Spec.	M : 47 R.P. 84	M : 38 R.P. 70	M : 0 R.P. 70	M : 0 R.P. 64
Zea Maïs	M : 24 R.P. 51	M : 0 R.P. 45	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Avena Fatua	M : 36 R.P. 70	M : 0 R.P. 70	M : 0 R.P. 44	M : 0 R.P. 30
Agrostis Tenuis	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Lolium Perenne	M : 100	M : 100	M : 100	M : 77 R.P. 89
Alopecurus Myosuroides	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Beta Vulgaris	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Chrysanthemum Coronarum	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Galium Aparine	M : 94 R.P. 97	M : 46 R.P. 77	M : 51 R.P. 65	M : 40 R.P. 63
Sinapis Alba	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Rumex Crispus	M : 100	M : 100	M : 100	M : 79 R.P. 98
Trifolium Praetense	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100

b) test de post-émergence

Plantes traitées	DOSES			
	5kg/ha	2,5kg/ha	1,25kg/ha	0,625kg/ha
Triticum Sativum	M : 100 R.P. 33	M : 100	M : 100	M : 0 R.P. 33
Hordeum Spec.	M : 100	M : 100	M : 60	M : 0 R.P. 0
Zea Maïs	M : 0 R.P. 22	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0	M : 0 R.P. 0
Avena Fatua	M : 100	M : 100	M : 0 R.P. 32	M : 0 R.P. 0
Agrostis Tenuis	M : 100	M : 100	M : 100	M : 100
Lolium Perenne	M : 100	M : 100	M : 80 R.P. 92	M : 30 R.P. 62
Alopecurus Myosuroides	M : 100	M : 100	M : 80 R.P. 92	M : 30 R.P. 62
Beta Vulgaris		M : 100	M : 88 R.P. 96	M : 94 R.P. 98
Chrysanthemum Coronarum		M : 100	M : 70 R.P. 74	M : 0 R.P. 0
Galium Aparine		M : 100	M : 30 R.P. 61	M : 0 R.P. 25
Sinapis Alba		M : 100	M : 100	M : 100
Rumex Crispus		M : 100	M : 75 R.P. 94	M : 27 R.P. 81
Trifolium Praetense		M : 100	M : 100	M : 70 R.P. 96

Conclusion : En test de pré-émergence on note une action sélective, du composé testé qui attaque moins les graminées cultivées que les adventices. Cette action sélective est particulièrement nette sur le blé et aussi sur le maïs et l'avoine.

En test de post-émergence l'action sélective est moins marquée mais subsiste cependant pour le maïs.

H) Résultats concernant le 1-(méthyl sulfonyl) 3-(2'-tétrahydropyran-1) 1,2,3,4,6,7 hexahydro 5H cyclopentapyrimidine 2,4-dione.

a) test de pré-émergence.

Plantes traitées	Pourcentage de mortalité (M)			
	<u>DOSES</u>			
	5kg/ha	2,5kg/ha	1,25kg/ha	0,625kg/ha
Triticum Sativum	0	0	0	0
Hordeum Spec.	53	42	0	0
Zea Maïs	0	0	0	0
Avena Fatua	69	65	53	37
Agrostis Tenuis	58	58	65	38
Lolium Perenne	57	57	44	0
Alopecurus Myosuroides	-	-	-	-
Beta Vulgaris	100	100	73	30
Chenopodium chinoa	100	100	67	60
Chrysanthemum Coronarium	100	100	100	100
Sinapis Alba	100	100	100	100
Rumex Crispus	100	100	100	57
Trifolium Praetense	100	100	85	64

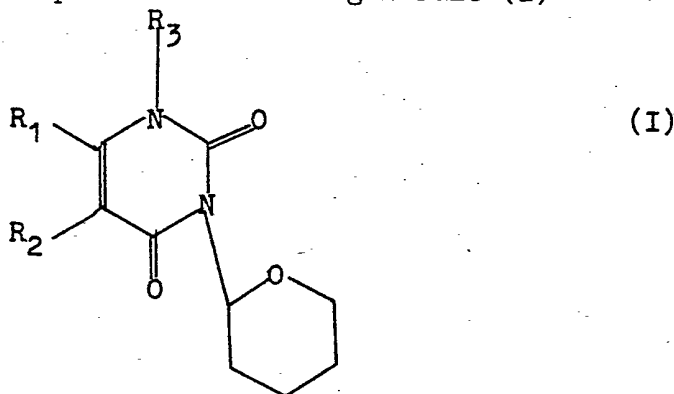
b) test de post-émergence

Plantes traitées	Pourcentage de mortalité (M) <u>DOSES</u>			
	5kg/ha	2,5kg/ha	1,25kg/ha	0,625kg/ha
Triticum Sativum	36	28	0	0
Hordeum Spec.	73	62	30	29
Zea Maïs	24	0	0	0
Avena Fatua	100	100	65	79
Agrostis Tenuis	78	72	55	48
Lolium Perenne	100	100	62	58
Alopecurus Myosuroides	-	-	-	-
Beta Vulgaris	100	100	100	100
Chenopodium chinoa	100	100	100	100
Chrysanthemum Coronarum	100	100	100	100
Sinapis Alba	100	100	100	100
Rumex Crispus	100	100	100	100
Trifolium Praetense	100	100	100	100

Conclusion : En test de pré-émergence le composé testé permet de desherber sélectivement les graminées cultivées, notamment le blé et le maïs. En post-émergence la sélectivité est moins bonne.

REVENDEICATIONS

1) - Les composés de formule générale (I)



dans laquelle R_1 représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 3 atomes de carbone, R_2 représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 3 atomes de carbone, ou bien R_1 et R_2 représentent ensemble, avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, soit un homocycle carboné comportant de 5 à 7 atomes de carbone, soit un radical thiophène et R_3 représente ou bien un groupement -C(=O)-Y dans lequel Y représente un radical al-

coyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical phényle, ou bien un groupement $\text{-CO}_2\text{Z}$ dans lequel Z représente soit un radical alcoyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, soit un radical cycloalcoyle comportant de 3 à 7 atomes de carbone, soit un radical phényle, soit un radical benzyle ou bien un groupement SO_2Z_1 dans lequel Z_1 représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone.

2) - Les composés de formule générale (I), tels que définis à la revendication 1, dans lesquels R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R_3 conserve les significations de la revendication 1.

3) - Les composés de formule générale (I), tels que définis à la revendication 1, dans lesquels R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R_3 représente un groupement $\text{-CO}_2\text{Z}$

- 37 -

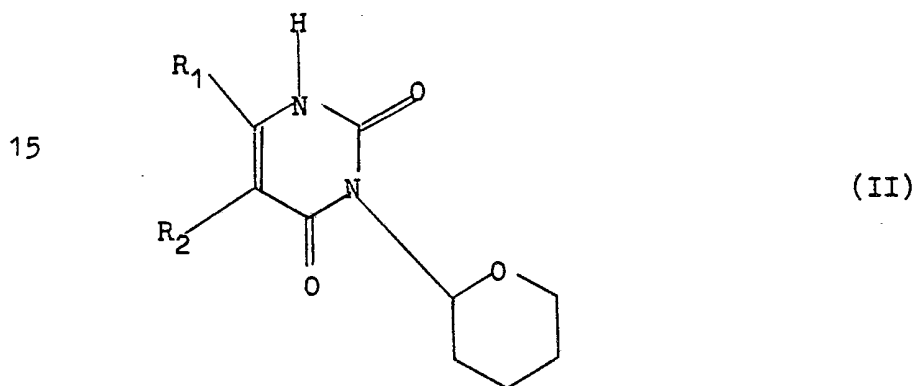
dans lequel Z représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 3 atomes de carbone.

4) - La 1-(méthoxy carbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione.

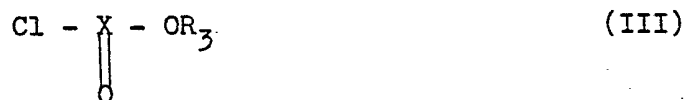
5) - Les composés de formule générale (I), tels que définis à la revendication 1 dans lesquels R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R_3 représente un groupement $\begin{array}{c} \text{C} - \text{Y} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

dans lequel Y représente un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle.

6) - Procédé de préparation des composés de formule générale (I) tels que définis à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir sur un composé de formule (II):



une base forte puis un composé de formule (III):



dans laquelle R_3 conserve les significations de la revendication 1 et X représente un atome de carbone ou de soufre.

7) - Procédé de préparation selon la revendication 6, du 1-(méthoxy carbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione, caractérisé en ce que l'on fait réagir sur la 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl 1,2,3,4-tétrahydropyrimidine 2,4-dione, l'hydrure de sodium puis le chloroformiate de méthyle.

8) - Les compositions pesticides, notamment herbicides, caracté-

térisées en ce qu'elles contiennent, comme principe actif, un au moins des composés de formule générale (I) tel que défini à la revendication 1.

- 9) - Les compositions pesticides, notamment herbicides, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme principe actif, un au moins des composés d'une des revendications 2 à 5.
- 10) - Les compositions pesticides, notamment herbicides, caractérisées en ce qu'elles contiennent, comme principe actif, le composé de la revendication 4.
- 10 11) - Application des composés de formule (I) tels que définis à la revendication 1 au desherbage sélectif des cultures de coton.
- 12) - Application des composés tels que définis à la revendication 3 au desherbage sélectif des cultures de coton.
- 15 13) - Application de la 1-(méthoxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione au desherbage sélectif des cultures de coton.
- 14) - Application des composés de formule (I) tels que définis à la revendication 1 au desherbage sélectif des cultures
- 20 de soja.
- 15) - Application des composés tels que définis à la revendication 3 au desherbage sélectif des cultures de soja.
- 16) - Application de la 1-(méthoxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione au
- 25 desherbage sélectif des cultures de soja.
- 17) - Application des composés de formule (I), tels que définis à la revendication 1 au desherbage sélectif des cultures de blé, d'orge, de maïs et d'avoine.
- 18) - Application des composés tels que définis à la revendication 3 au desherbage sélectif des cultures de blé, d'orge, de maïs et d'avoine.
- 30
- 19) - Application de la 1-(méthoxycarbonyl) 3-(2'-tétrahydropyranyl) 5-éthyl 6-méthyl tétrahydropyrimidine 2,4-dione au desherbage sélectif des cultures de blé, d'orge, de maïs et
- 35 d'avoine.