



PATENTE DE INVENCION  
=====

Le A 8644-Sp.

**30 9588**

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la obtención de imidazolidinas  
sustituídas".

-----

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

La presente invención se refiere a nuevas imidazolidinas sustituídas que tienen propiedades herbicidas, así como a un procedimiento para su obtención.

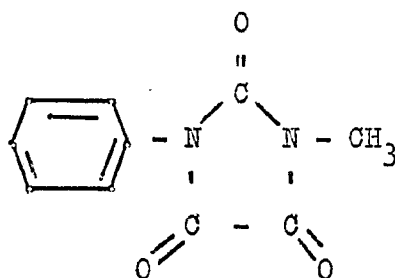
5. Ya es conocido que las imidazolidinas

3 095 88



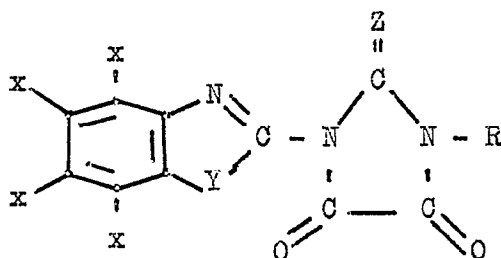
-2-

aromáticamente sustituidas, tales como la imidazolidina



tienen un efecto herbicida (Pat. USA 2.895.817)

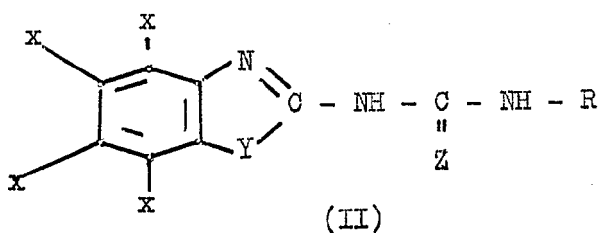
5. Se ha descubierto que las nuevas imidazolidinas sustituidas de la fórmula



(I)

10. donde Y y Z significan oxígeno o azufre, X significa hidrógeno, alquilo con 1 - 2 átomos de carbono y/o halógeno y R significa hidrógeno, un radical alifático, en caso dado sustituido por halógeno, con 1 - 5 átomos de carbono tienen fuertes propiedades herbicidas, y muy especialmente selectivas.

Además se ha descubierto que las imidazolidinas sustituidas de la fórmula (I) se obtienen si los derivados del úrea de la fórmula



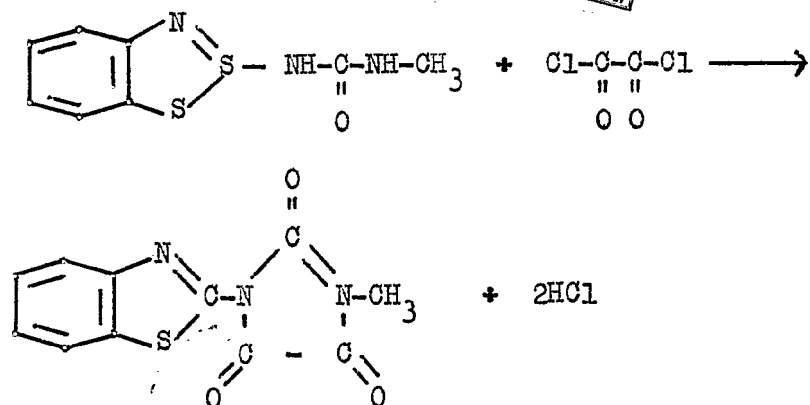
donde X, Y, Z y R tienen el significado arriba indicado, se reaccionan con cloruro oxalílico o con otro derivado del ácido oxálico capaz de reacción.

- Sorprendentemente muestran las imidazolinas sustituidas según la presente invención un efecto herbicida más elevado, y especialmente selectivo, que las imidazolinas aromáticamente sustituidas conocidas del actual estado de la técnica (véase pat. USA 2.895.817) que son químicamente los materiales más similares a los de igual clase de eficacia. Los materiales de la presente invención representan por lo tanto un enriquecimiento de la técnica.

- Empleando cloruro oxalílico y úrea 1-(2-benzotiazolil)-3-metilica como materiales de partida se puede representar el curso de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas:

309588

-4-



- Los derivados de úrea empleados para la reacción de la presente invención están claramente definidos por la fórmula arriba indicada (II). En esta fórmula significan Y y Z preferentemente oxígeno y azufre, X representa preferentemente hidrógeno, alquilo con 1 - 2 átomos de C así como cloro y bromo. R significa preferentemente hidrógeno, alquilo con 1 - 5 átomos de carbono, alquenido con 2 - 5 átomos de carbono y alquinilo con 2 - 5 átomos de carbono. Estos restos están sustituidos preferentemente por cloro y/o bromo.
- 5.
- 10.

- Como segundo componente de reacción se emplea preferentemente cloruro oxalílico. En su lugar se pueden emplear, sin embargo, también otros derivados del ácido oxálico capaces de reacción, por ej. éster del ácido oxálico, especialmente el éster del ácido oxálico de alcoholes bajos.
- 15.

- La reacción se puede efectuar en presencia de diluyentes. Empleando el cloruro oxalílico muy capaz de reacción, se toman convenientemente
- 20.



- disolventes orgánicos inertes. Entre estos se encuentran preferentemente los hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno y los hidrocarburos clorados, tales como clorobenceno y tetracloroetano. Em-
5. empleando el éster del ácido oxálico, menos capaz de reacción, se pueden emplear también otros disolventes orgánicos, tales como éter, por ej. dioxano y tetrahidrofurano y cetonas, tal como cetona dietílica. Las temperaturas de reacción pueden variarse
10. entre amplios márgenes. Por lo general se trabaja entre 20 y 150°, preferentemente entre 50 y 100°.
- Como mejor transcurre la reacción es introduciendo en una solución del cloruro oxálico a unos 50°C la úrea o tioúrea como polvo seco o con
15. un sin-fin, con lo que inmediatamente se inicia la reacción bajo fuerte desarrollo de hidrocioruro y separándose directamente la imidazolina que se forma.
- Aquí se emplea para 1 molécula-gramo de
20. úrea o tioúrea aprox. 1,1 moléculas-gramo de cloruro oxálico. El preparado se calienta durante tanto tiempo a unos 50°, y después al baño María hirviendo, hasta que haya terminado la disociación de hidrocioruro.
25. Terminada la reacción se destila en vacío el cloruro oxalílico no reaccionado y una parte del disolvente. La imidazolidina se separa por lo general como sustancia cristalina y se puede obtener inmediatamente en forma pura mediante filtración
30. y lavado con un disolvente ligeramente volátil, tal

3 095 88



12 FEB. 1965

como éter de petróleo, éter o cloruro etilénico.

Como imidazolidinas especialmente eficaces sean mencionadas:

5. 1-(2-benzotiazolil)-3-metilo-imidazolidin-2, 4, 5-trion,
- 1-(2-benzotiazolil)-3-butilo-imidazolidin-2, 4, 5-trion y
- 1-(2-benzotiazolil)-3-metilo-imidazolidin-2-tion-3, 4-dion.

10. Los materiales de la presente invención tienen muy buenas propiedades herbicidas si, después de brotar, se rocian sobre éstas. Se pueden emplear para la destrucción selectiva de las hierbas malas en los cultivos agrícolas, especialmente en la remolacha.
- 15.

20. Los materiales de la presente invención se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como concentrados emulsionables, polvos de rociado, pastas, polvos solubles, medios de pulverización y granulados. Estos se preparan en la forma usual, por ej. alargando los materiales activos con disolventes y/o materiales vehículo, en caso dado empleando medios de emulsión y/o medios de dispersión (véase Agricultural Chemicals, marzo 1960, pag. 35 - 38).
25. Como medios auxiliares entran para ello esencialmente en consideración : disolventes, tales como los aromatos (por ej. xilol, benceno), los aromatos clorados (por ej. clorobencenos), las parafinas (por ej. fracciones de petróleo crudo), los alcoholes
30. (por ej. metanol, butanol), las aminas (por ej. ami-



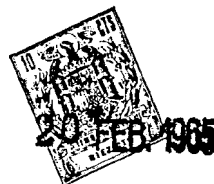
- nas etanólicas, formamida dimetílica, y el agua; materiales vehículo, tales como harinas de rocas naturales, (por ej. caolinas, arcillas, talco, creta) y harinas de rocas sintéticas (por ej. ácido silícico altamente disperso, silicatos); medios de emulsión, tales como emulsionadores no-ionógenos y aniónicos (por ej. éster del ácido graso polioxietilénico, éster del alcohol graso polioxietilénico, sulfonatos alquílicos y sulfonatos arílicos) y medios de dispersión, tales como lignina, deslixiviaciones sulfúricas y celulosa metilica.
- 5.
- 10.

Los materiales activos según la presente invención se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos.

- 15.
- Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95% en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90.

- 20.
- Los materiales de la presente invención se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas. La aplicación se realiza en la forma usual, por ej. mediante aspersion rociado, espolvoreado o esparcimiento. Las cantidades de material activo depende de distintos factores, tales como las condiciones del cultivo, del suelo, de las hierbas malas y de las condiciones climatológicas. Por lo general, las cantidades de aplicación se encuentran entre 2 y 10 kg/ha. El excelente efecto herbicida de los materiales de la presente invención se desprende del siguiente ejemplo A.
- 25.
- 30.

3 095 88



-8-

- Se puede demostrar que el 1-(2-benzotiazolil)-3-metilo-imidazolidin-2,4,5-trion (A) y el 1-(2-benzotiazolil)-3-metilo-imidazolidin-2-tion-4,5-dion (B) tienen un efecto herbicida más fuerte que las imidazolidinas aromáticamente sustituidas, herbicidas químicamente más similares a esta clase de compuestos (pat. USA 2.895.817), por ej. la 1-(fenilo)-3-metilo-imidazolidina (E) y la 1-(3,4-diclorofenil)-3-metilo-imidazolidina (D).
- 5.
10. Además los materiales según la presente invención se distinguen de los conocidos por su modo de actuación. Los materiales de la presente invención actúan solo sobre la vegetación en pie, y no sobre el suelo, mientras que las imidazolidinas aromáticamente
15. sustituidas tienen un considerable efecto como herbicidas pre-emergence sobre el suelo (Pat. USA 2.895.817). Esto es una ventaja muy considerable de los materiales según la presente invención cuando después de una destrucción de las hierbas malas se
20. ha de sembrar un cultivo nuevo sobre el terreno.

- En el compuesto de la presente invención (B) se puede demostrar que los materiales de la presente invención son adecuados como herbicidas selectivos en cultivos agrícolas. Aquí se indica la remolacha como ejemplo para un cultivo agrícola.
- 25.

EJEMPLO A -

Ensayo post-emergence

Disolvente: 4 partes en peso de acetona

Emulsionador: 0,2 partes en peso de éter benciloxipoliglicólico.

30.

309588

20



-9-

Para la preparación de un preparado adecuado de material activo se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad de emulsionador indicada y el concentrado se diluye a continuación con agua a la concentración deseada.

5.

Con el preparado de material activo se rocian plantas de ensayo que tienen una altura de unos 5 - 15 cm, justamente hasta estar húmedas como de rocío.

10.

Después de 3 semanas se determina el grado de daños en las plantas y se caracteriza con las cifras índice 0 - 5 que significan lo siguiente:

0 ningún efecto

15.

1 algunas ligeras manchas de quemaduras

2 claros daños en las hojas

3 algunas hojas y partes del tallo parcialmente muertas

4 planta parcialmente destruida

20.

5 planta totalmente destruida

Los materiales activos, las concentraciones de material activo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

309588

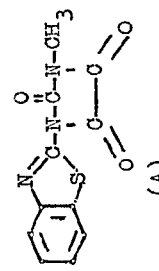
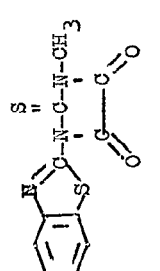
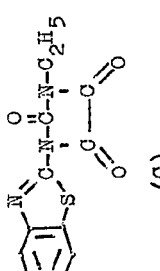
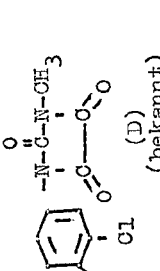
309588



-10-

T a b l a

Ensayo post-emergence

Nº	Material activo	Concentración de material activo en %	Mijo	Remolacha	Avena	Algodón	Trigo	Mostaza	Tomates	Judías	Galinsoya	Alsine	Manzanilla
1)		0,4 0,2 0,1 0,05	5 5 5 4-5	5 5 4-5 2	5 4-5 3-4 2	4-5 3 2 1	5 4 3 1	5 5 5 5	5 4 4 3	5 4 2 0	5 5 5 4	5 5 5 5	5 5 5 5
2)		0,4 0,2 0,1 0,05	5 5 5 5	2 1 0-1 0	5 4-5 3 2	4 3 2 1	5 5 5 5	5 5 5 5	4 3 2 1	4-5 4 3 2	5 5 5 2	5 5 5 5	5 5 4 3
3)		0,4 0,2 0,1 0,05	5 4 4 3	3 2 0 0	4 1 1 1	3 3 1 1	3 3 2 1-2	5 4-5 4 3-4	2 2 1 1	3 2 1 1	3 3 2 1-2	3 3 2 2	4-5 3 2 1
4)		0,4 0,2 0,1 0,05	5 5 5 5	5 5 5 5	4 3-4 2 1	3 2 1 0	3 2 1 1	5 5 5 5	5 4-5 4 3-4	5 4 3 2	5 4 3 2	5 5 5 3	5 5 3-4 2

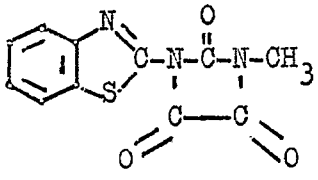
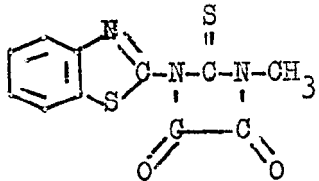
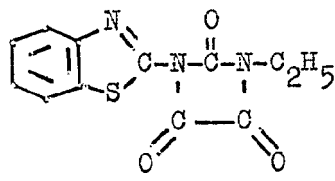
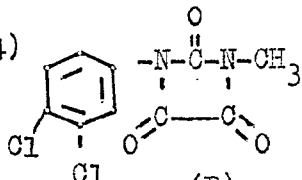
(D) (bekannt)

3 09588

-10-

## T a b l a

## Ensayo post-emergence

Nº	Material activo	Concentra- ción de ma- terial ac- tivo en %	Mijo	Remo- lacha	Ave- na	Algo- dón	Trigo	Most- za
1)	 (A)	0,4 0,2 0,1 0,05	5 5 5 4-5	5 5 4-5 2	5 4-5 3-4 2	4-5 3 2 1	5 4 3 1	5 5 5 5
2)	 (B)	0,4 0,2 0,1 0,05	5 5 5 5	2 1 0-1 0	5 4-5 3 2	4 3 2 1	5 5 5 5	5 5 5 5
3)	 (C)	0,4 0,2 0,1 0,05	5 4 4 3	3 2 0 0	4 1 1 1	3 3 1 1	3 3 2 1-2	5 4-5 4 3-4
4)	 (D) (bekannt)	0,4 0,2 0,1 0,05	5 5 5 5	5 5 5 5	4 3-4 2 1	3 2 1 0	3 2 1-2 1	5 5 5 5

309560



Mostaza Tomates Judias Galinsoga Alsine Manzanilla

5 5 5 5	5 4 4 3	5 4 2 0	5 5 5 4	5 5 5 5	5 5 5 5
5 5 5 5	4 3 2 1	4-5 4 3 2	5 5 3 2	5 5 5 5	5 5 4 3
5 4-5 4 3-4	2 2 1 1	3 2 1 1	3 3 2 1-2	3 3 2 2	4-5 3 2 1
5 5 5 5	5 4-5 4 3-4	5 4 3 2	5 5 4 3	5 5 5 3	5 5 3-4 2

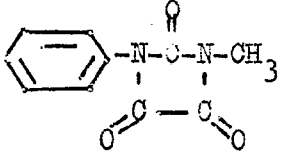
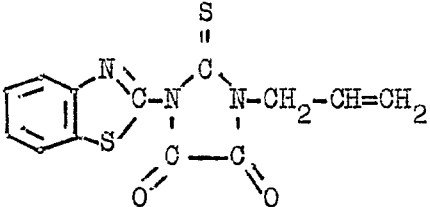
309588

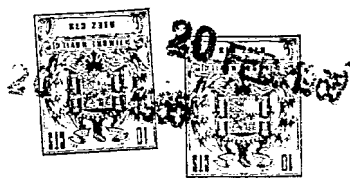


Nº	Material activo	Concentración de material activo en %	Mi-jo	Remo-lacha	Ave-na	Algo-dón	Urigo	Mosta-za	Tomate-s	Judias	Galin-so-ga	Alsi-ne	Manza-nilla
5)		0,4 0,2 0,1 0,05	5 5 4-5 3	5 4 4 4	4-5 3 3 0	2 1 1 0	4-5 2 1-2 0	5 5 5 5	4-5 3 1 0	4-5 4-5 4 2	5 5 4 1	5 5 5 5	5 5 5 4
6)	(E) (bekannt) 	0,2	4-5	2-3	2	0	1	5	1	1			

309588

-11-

Nº	Material activo	Concentración de material activo en %	Mijo	Remolacha	Avena	Algodón	Trigo	Mosaza
5)	 <chem>CC(=O)N(C)(C)c1ccccc1</chem>	0,4	5	5	4-5	2	4-5	5
		0,2	5	4	3	1	2	5
		0,1	4-5	4	3	1	1-2	5
		0,05	3	4	0	0	0	5
	(E) (bekannt)							
6)	 <chem>CC(=O)N(Cc1ccccc1C)C(=O)c2ccccc2</chem>	0,2	4-5	2-3	2	0	1	5



Mosta za	Tome- tes	Judias	Galín- soga	Alsine	Manza- nilla
-------------	--------------	--------	----------------	--------	-----------------

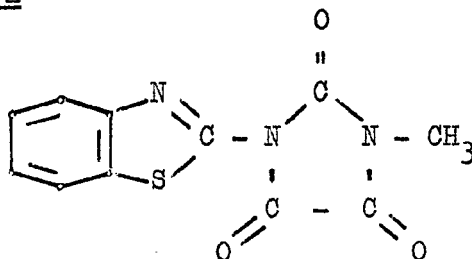
---

5	4-5	4-5	5	5	5
5	3	4-5	5	5	5
5	1	4	4	5	5
5	0	2	1	5	4

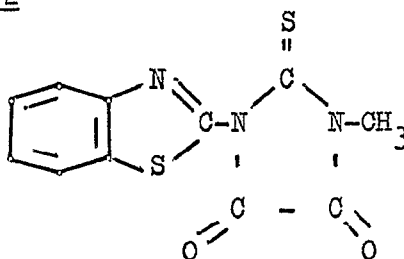
5	1	1			
---	---	---	--	--	--

3 095 88

-12-

EJEMPLO 1 -

- 21 cm<sup>3</sup> de cloruro oxalílico en 250 cm<sup>3</sup> de clorobenceno se calientan a 50° y se introducen en pequeñas porciones 41 g de úrea 1-(2-benzotiazolil)-3-metífica, con lo que se inicia inmediatamente el desarrollo de hidrocioruro. Terminada la introducción (10 minutos) se calienta al baño María a 100° hasta terminar el desarrollo de hidrocioruro (1 hora). Después se enfría a 5-10°, el compuesto cristalizado se filtra y se lava dos veces con éter.
5. Rendimiento: 48 g de 1-(2-benzotiazolil)-3-metilimidazolidin-2,4,5-trion, P.F. 211-213°.
10. Análisis: C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S    Peso molecular 261  
 Encontrado: C 50,34 (50,31)    Calculado: C 50,55%
15.            Encontrado: H 2,79 (2,82)    Calculado: H 2,68%

EJEMPLO 2 -

309588



-13-

- 480 cm<sup>3</sup> de cloruro oxalílico en 3 litros de clorobenceno se calientan a 40° y en el plazo de 1,5 horas se introducen 960 g de tioúrea 1-(2-benzotiazolil)-3-metílica como polvo seco con un sin-fin.
5. El desarrollo de hidrocloruro comienza inmediatamente y en forma cristalina se separa un compuesto amarillo. Después de introducir la tioúreas se calienta aún durante 2 horas a 80-100° hasta terminar la disociación de gas. Aquí se disuelve totalmente
10. la substancia cristalina. Después se enfría agitando a 0-5° con lo que se separa el nuevo compuesto. Este se filtra y se lava con éter de petróleo. Rendimiento: 1006 g de 1-(2-benzotiazolil)-3-metiloimidazolidin-2-tion-4,5-dion. P.F. 195-197° (cristales amarillos).
- 15.

En igual forma se obtienen los compuestos siguientes:

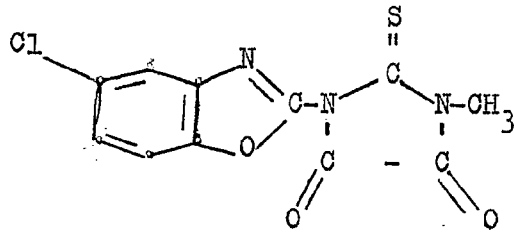
<u>Formulas</u>	<u>Punto de fusión</u>
	175 - 176°
	125 - 127°

3 095 88

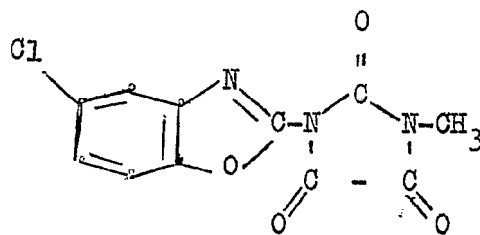
-14-



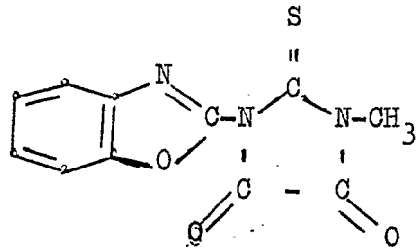
1965



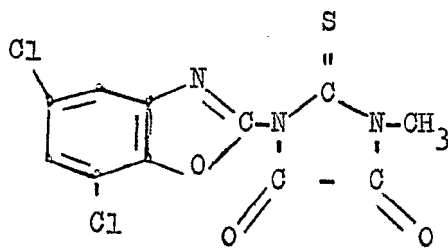
254<sup>o</sup> (descomposi-  
ción)



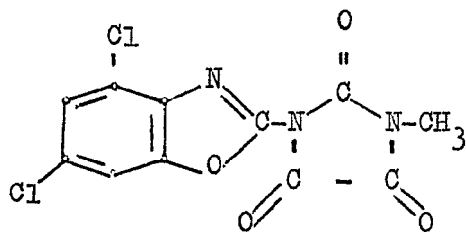
205 - 206<sup>o</sup> (descomposi-  
ción)



222 - 224<sup>o</sup> (descomposi-  
ción)

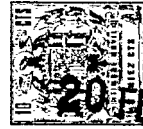


240<sup>o</sup> (descomposición)



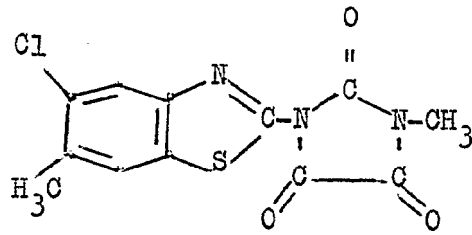
245<sup>o</sup> (descomposición)

309588

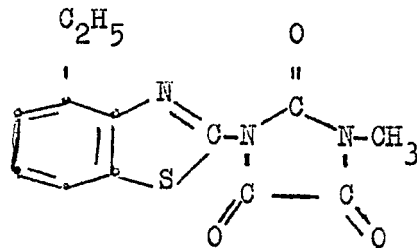


20 FEB. 1965

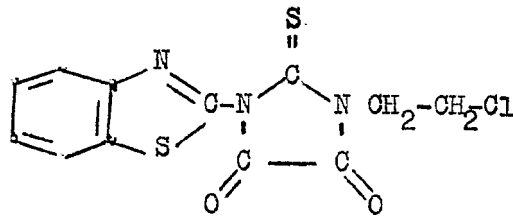
-15-



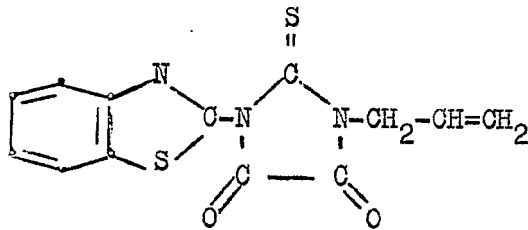
235° (descomposición)



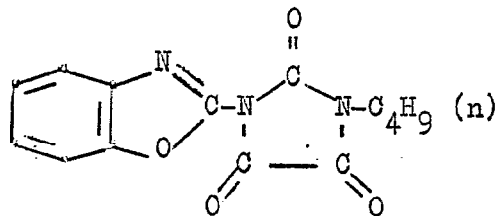
175 - 177°



Polvo higroscópico



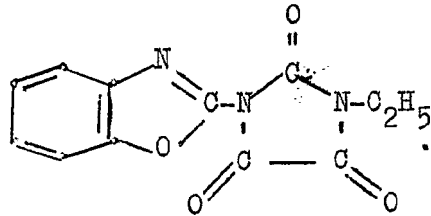
249 - 251°



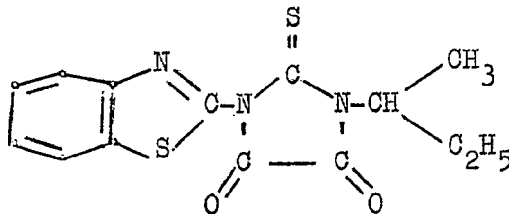
201°

3 095 88

-16-



184 - 189<sup>o</sup>



168<sup>o</sup>

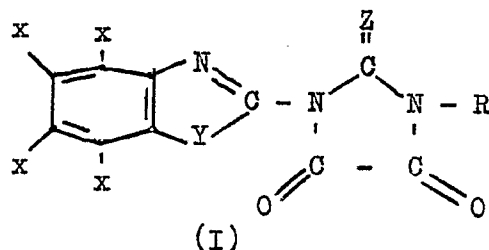
N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania n<sup>o</sup> F 42.081 IVd/12p de 21 de febrero de 1964
- 5: acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE IMIDAZOLIDINAS SUSTITUIDAS"; caracterizándose por
- 10.
- 15.



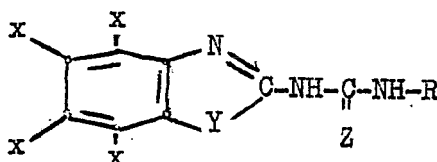
lo siguiente:

1ª - Procedimiento para la obtención de imidazolidinas sustituidas de la fórmula



caracterizado porque los derivados de úrea de la fórmula

5.



donde Y y Z significan oxígeno o azufre, X hidrógeno, alquilo con 1-2 átomos de carbono y/o halógeno y R hidrógeno, un radical alifático con 1-5 átomos de carbono, en caso dado sustituido por halógeno, se reaccionan con cloruro oxalílico u otro derivado del ácido oxálico capaz de reacción.

10.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción del derivado de la úrea con el cloruro oxalílico u otro derivado del ácido oxálico se efectúa en presencia de un disolvente.

15.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª y 2ª, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura entre 20 y 150°, preferentemente entre 50 y 100°.

20.

4ª - Procedimiento para la obtención de imidazolidinas sustituidas, tal y como queda

309588



-18-

substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

20 FEB. 1965

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACIBO Y MOJER  
S. R.