



PATENTE DE INVENCION

PC 758

325 150

325 150

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para inhibir el crecimiento y destruir
parásitos"

Solicitante: PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,
entidad francesa, residente en
16, Avenue Matignon, Paris-8e, Francia.

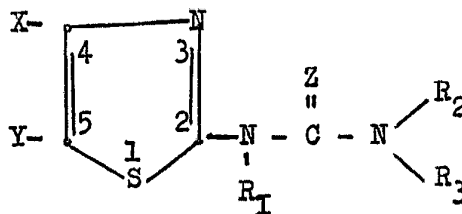
El presente invento se refiere a
una nueva familia de compuestos derivados del tiazol,
así como a una forma de obtención de los mismos.

Tiene igualmente por objeto las aplica-
5. ciones de esta familia de compuestos como pesticidas



y especialmente como herbicidas.

De acuerdo con el invento, los nuevos derivados del tiazol tienen por fórmula general:



en la cual X e Y son idénticos o diferentes entre sí

5. y representan hidrógeno, un halógeno, un grupo tiocianato, ciano, carboxilo, alcocarbonilo, amino, hidroxilo, hidroxialquilo, un grupo alquilo o alcoxi que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, sustituidos o no por un halógeno; un grupo arilo, arilo halogenado, alquiloarilo, alcoxiarilo, alquiloarilo halogenado, alcoxiarilo halogenado;
10. un grupo ariloxi, ariloxi halogenado, alquiloariloxi;

Z representa un átomo de oxígeno o de azufre;

15. R₁ representa hidrógeno, un grupo alquilo, alcoxi, alcenilo, alcenoxi, alcinilo, grupo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, un resto alquiloacilo, alquiloacilo halogenado, arilacilo, arilacilo halogenado, alquiloarilacilo, alcoxiarilacilo;

20. R₂ y R₃ representan hidrógeno, un grupo alquilo, alcoxi alquenilo, alquenoxi, alquinilo, grupos que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono, un resto alquiloarilo, alquiloarilo halogenado, arilo, arilo ha-

325150

- 5



-3-

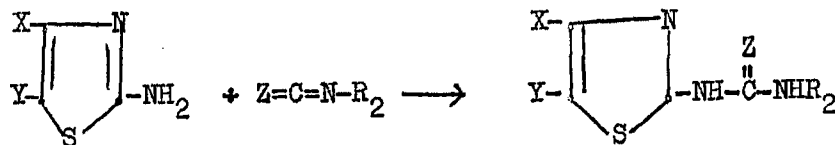
logenado, ariloxi, con la restricción de que R_2 y R_3 no representan hidrógeno simultáneamente en un mismo compuesto.

5. Los compuestos definidos anteriormente, objeto del invento, pueden prepararse por diversos métodos sintéticos según la naturaleza de los sustituyentes R_1 , R_2 y R_3 .

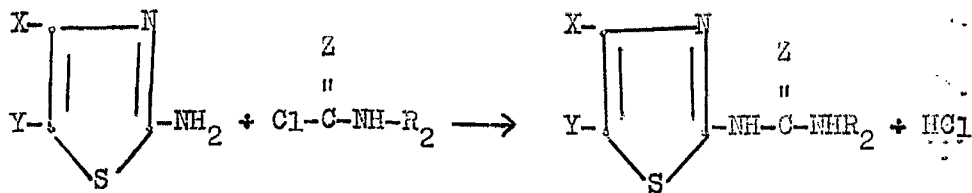
10. A título únicamente de ejemplos, entre los diversos métodos posibles para obtener dichos compuestos, pueden citarse entre otros:

1) cuando dos de los tres radicales R_1 , R_2 ó R_3 representan hidrógeno, por ejemplo R_1 y R_3 , y R_2 representa un grupo alquilo, arilo, alquiloarilo, alquiloarilo halogenado y arilo halogenado, pueden utilizarse dos métodos:

15. a/ acción de un isocianato o de un isotiocianato de alquilo o de arilo sobre un amino-2 tiazol convenientemente sustituido por uno o dos grupos X, Y como se indica anteriormente, en la forma
20. ilustrada por la ecuación siguiente:



b/ acción de un halogenuro de carbamilo o de tiocarbamilo monosustituido, con preferencia cloruro, sobre un amino-2 tiazol, en presencia de un agente que fije el ácido liberado, según la ecuación:

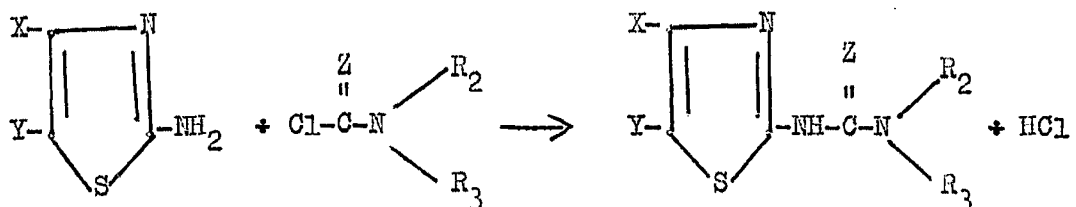


2) Cuando solamente uno de los tres radicales R_1 , R_2 y R_3 representan hidrógeno, por ejemplo R_1 , y R_2 y R_3 representan un grupo alquilo, arilo, alquiloarilo, alquiloarilo halogenado o arilo halogenado, puede utilizarse el método siguiente:

5.

Acción de un halogenuro de carbamilo o de tiocarbamilo, con preferencia cloruro, cuyos sustituyentes R_2 y R_3 tienen los significados dados más arriba, sobre un amino-2 tiazol convenientemente sustituido, en presencia de un agente que fije el ácido liberado, según el esquema:

10.



3) Cuando R_1 representa un grupo alquiloacilo, alquiloacilo halogenado, arilacilo, arilacilo halogenado, alquiloarilacilo y alcoxiarilacilo, y R_2 y R_3 representan hidrógeno, un grupo alquilo, arilo, alquiloarilo, arilo halogenado o alquiloarilo halogenado con la restricción de que R_2 y R_3 no representan simultáneamente hidrógeno en un mismo compuesto, es aplicable el método siguiente:

15.

20.

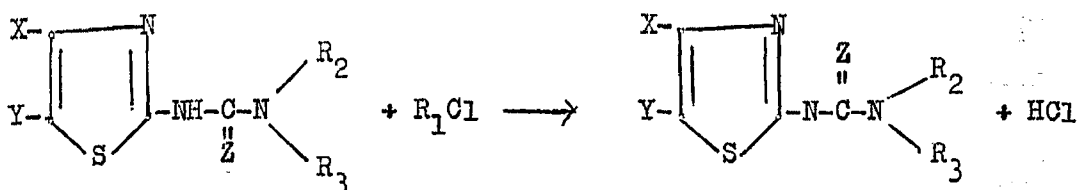
Acción de halogenuro de ácido alifático

325150



-5-

o aromático, con preferencia cloruro R_1Cl , sobre el derivado tiazolil- o tiazoliltio-urea preparado según el método 1 o 2, de acuerdo con la reacción:



En las reacciones anteriores, en el curso de las cuales se libera un hidrácido, es cómodo efectuarlas en presencia de un aceptador de ácido como por ejemplo: una amina terciaria, tal como trietilamina, dimetilaminilina o piridina.

Los derivados de la tiazolil- o de la tiazoliltio-urea, según el invento, son en general cuerpos sólidos, que presentan una solubilidad apreciable en disolventes orgánicos tales como el dimetilsulfóxido, la dimetilformamida, la piridina, el tetrahydrofurano y el acetonitrilo.

Los compuestos siguientes responden a la fórmula general anterior y se dan a título de ejemplos no limitativos de la familia de compuestos nuevos del invento:



N-(tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(tiazolil-2) N'N'-dimetilurea;
 N-(tiazolil-2) N'-metil N'-metoksiurea;
 N-(tiazolil-2) N'-fenilurea;
 N-(tiazolil-2) N'-metil N'-propenilurea;
 N-(tiazolil-2) N-benzoil N'N'-dimetilurea;
 N-(tiazolil-2) N-metil N'-fenoziurea;
 N-(tiazolil-2) N-butenil N'-etilurea;
 N-(tiazolil-2) N-tricloroacetil N'-butilurea;
 N-(cloro-5 tiazolil-2) N'N'-dimetilurea;
 N-(cloro-5 tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(cloro-5 tiazolil-2) N'-metiltiurea;
 N-(cloro-5 metil-4 tiazolil-2) N'-fenilurea;
 N-(cloro-5 metil-4 tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(cloro-5 metil-4 tiazolil-2) N'N'-dimetilurea;
 N-(dicloro-4,5 tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(dicloro-4,5 tiazolil-2) N'N'-dimetilurea;
 N-(trifluorometil-4 tiazolil-2) N'-metil N'-metoksiurea;
 N-(trifluorometil-4 tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(cloro-2 etil)-4 tiazolil-2 N'-etilurea;
 N-(bromo-5 tiazolil-2) N'-butilurea;
 N-(cloro-4 tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(cloro-4 tiazolil-2) N'N'-dimetilurea;
 N-(cloro-4 tiazolil-2) N-monocloroacetil N'-metil N'-fenilurea;
 N-(clorometil-4 tiazolil-2) N'N'-dimetilurea;
 N-(clorometil-4 tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(tiocianato-5 tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(fenil-4 tiocianato-5 tiazolil-2) N'-propenilurea;
 N-(carbetoxi-5 metil-4 tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(hidroxi-2 etil)-4 tiazolil-2 N'-(dicloro-2,4 fenoziurea);
 N-(metil-4 tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(metil-4 tiazolil-2) N'N'-dimetilurea;
 N-(metil-5 tiazolil-2) N'-fenilurea;
 N-(metil-5 tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(metil-5 tiazolil-2) N'N'-dimetilurea;
 N-(metil-4 tiazolil-2) N'-metil N'-metoksiurea;
 N-(dimetil-4,5 tiazolil-2) N'-metilurea;
 N-(dimetil-4,5 tiazolil-2) N'N'-dimetilurea;
 N-(metoksi-4 cloro-5 tiazolil-2) N-acetil N'-propenilurea;
 N-(paraclorofenil)-4 tiazolil-2 N-metil N'N'-dimetilurea;
 N-(paraclorofenil)-4 tiazolil-2 N'-metilurea;
 N-(parametoksiifenil)-4 tiazolil-2 N'-tolilurea.

325150



-7-

La solicitante ha comprobado que los compuestos según el invento están dotados de propiedades herbicidas notables.

5. Los compuestos encuentran pues su aplicación muy particularmente para evitar el crecimiento o destruir las plantas adventicias más diversas, tales como hierbas, malezas y arbustos indeseables.

10. La cantidad de compuesto a utilizar para observar un efecto herbicida depende de numerosos factores: la de naturaleza del propio compuesto, de la resistencia de la especie de la planta considerada, de la naturaleza del terreno y del estado de crecimiento de las plantas en el momento de su tratamiento y, por último, del efecto de destrucción deseado de la vegetación, ya sea total o selectiva.

15. Los compuestos pueden así actuar como herbicida total, herbicida selectivo o incluso como regulador de crecimiento. Estos compuestos son por tanto de una gran elasticidad de empleo y sus posibilidades de aplicación son muy variadas según la naturaleza química y de la dosis del compuesto herbicida utilizado. Pueden esparcirse, bien antes de los sembrados o la plantación de los cultivos, bien después de los sembrados pero antes de la recolección de los cultivos
20. o de las malas hierbas en tratamiento de pre-brote, o bien después de la recolección en tratamiento de post-brote y, de una forma general, en el estado de crecimiento que conviene mejor según el problema a resolver y la naturaleza de las plantas cultivadas.

30. Sin embargo, y a título puramente indi-



- cativo, en la mayoría de los casos las tiazolil- o tiazoliltio-ureas sustituidas del presente invento se utilizan en dosis que varían de 0,1 kg a 30 kg. por hectárea y, con preferencia, entre 0,5 kg y 20 kg por hectárea, dependiendo la dosis apropiada, como acaba de decirse, del fin que se persiga, del tipo de aplicación, de la naturaleza de las plantas adventicias a destruir y de su estado de crecimiento, y de la persistencia de la acción herbicida deseada.
- 5.
10. En efecto, una propiedad interesante de ciertas tiazolil- y tiazoliltio-ureas del invento es la persistencia de su acción. Numerosos compuestos de este tipo, formulados convenientemente, son capaces de impedir el crecimiento de malas hierbas durante varias semanas a varios meses. Esta persistencia de la eficacia constituye un aspecto muy ventajoso del invento, impidiendo así prácticamente cualquier aparición de plantas adventicias durante todo el tiempo del cultivo.
- 15.
20. Otra propiedad sorprendente de esta nueva serie de compuestos es el carácter altamente específico de su acción sobre los vegetales. En dosis convenientemente determinadas, estos compuestos son capaces de destruir ciertas malas hierbas dicotiledóneas sin perjudicar a otras especies cultivadas, que son igualmente dicotiledóneas. Asimismo, plantas adventicias gramíneas pueden ser destruidas en cultivos de cereales tales como trigo, cebada, avena y maíz, que son igualmente gramíneas, sin perjudicar a las plantas cultivadas.
- 25.
- 30.

325150

-5



-9-

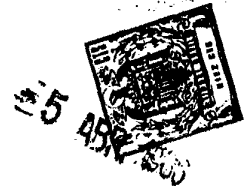
- Las tiazolil- y tiazoliltio-ureas del invento pueden utilizarse ya sea aisladamente, ya en mezcla, en forma de soluciones en disolventes orgánicos; en forma de dispersiones tales como emulsión del tipo del aceite en agua o del tipo de agua en aceite, suspensiones por ejemplo en agua; en forma de pastas; por último, en forma de polvos para pulverización o de gránulos que contengan, por ejemplo, talco, caolín o incluso otras cargas convenientes.
- 5a
10. Estas soluciones, dispersiones, pastas, polvos o gránulos pueden contener proporciones muy diversas de producto activo, según el uso al cual se las destine. A título puramente indicativo, la concentración de producto activo en las mezclas puede variar
15. de 0,5% a 80% en peso.
- Los compuestos según el invento pueden mezclarse igualmente con numerosos otros coadyuvantes que sean activos o tóxicos de por sí con respecto a las plantas. Algunos de estos coadyuvantes pueden presentarse en forma de sólidos, como por ejemplo el clorato sódico y los boratos; en forma de líquidos como ciertos derivados del alquitrán de hulla (creosota), fenoles simples o sustituidos, ciertos derivados del petróleo tales como, entre otros, keroseno, gas-oil
20. y fuel-oil. Puede resultar conveniente añadir a la composición otros coadyuvantes útiles, constituidos por materias fertilizantes que contengan elementos clásicos como el potasio, el fósforo y el nitrógeno y, eventualmente, oligo-elementos como el hierro, manganeso, cinc, magnesio, cobalto y cobre.
- 25.
- 30.



- Por otra parte, y según una característica del invento, las tiazolil- o tiazoliltio-ureas del invento pueden asociarse a otros pesticidas conocidos, tales como fungicidas, bactericidas, insecticidas y herbicidas, los cuales, ya sea por el hecho de una sinergia debida a la asociación de dos o varias materias activas, o bien simplemente por el hecho de la contribución a una polivalencia herbicida acrecentada, aumentan la actividad biológica. Así es como es posible incorporar al menos uno de los productos que pertenecen a las clases mencionadas anteriormente, de estructura química y actividad biológica muy variadas: nitro-fenoles, cloro-fenoles, cloro-nitrofenoles; ácidos arilalquilcarboxílicos sustituidos, ácidos policlorofenilacéticos, alquilcarboxílicos halogenados, fenilalquilcarboxílicos, benzoicos halogenados y sus derivados tales como sales, ésteres, aminas, amidas e imidas; carbamatos halogenados, tiocarbamatos y tiolocarbamatos sustituidos, ésteres del ácido ditiocarbámico, isotiocianatos de alquilo, amidas mono- o disustituidas; arilalquil-ureas, di-, -tri- o tetra-sustituidas; tri-azinas sustituidas; amino-triazol, benzotiazoles sustituidos; hidrazidas; derivados del uracilo; sales de biperidinio; sales de amonio cuaternarias; herbicidas minerales como, por ejemplo: bicromatos, cianatos alcalinos, arsenito sódico, sulfamato amónico, etc.

- Estos compuestos específicos pertenecen a las diversas clases enumeradas anteriormente, y son los siguientes: pentaclorofenol; dinitrocresol,

325150



-11-

5. dinitrobutilfenol; dicloro-2,4 fenoxiacetato sódico; tricloro-2,3,6 benzoato sódico; monocloroacetato o tricloroacetato sódico; N-fenil carbamato de isopropilo; N,N-dipropiltiolocarbamato etílico; N,N-dimetildifenilacetamida; N-fenil N'N'-dimetilurea; cloro-2 bis (etilamino)-2,6 s-triazina; amino-3 triazol-1,2,4; dicloro-2,6 benzonitrilo; hidrazida maleica; cloro-2 benzotiazol; dibromuro de etileno-1,1'; bi-piridinio-2,2'; isotiocianato metílico.
10. Por último, según otra característica del invento, pueden añadirse a las diversas fórmulas precedentes uno o varios agentes tensio-activos que pueden ser de tipo aniónico, catiónico o bien no-ionógeno y que comprenden, a título de ejemplos no limitativos:
15. alquilnaftalenosulfonatos sódicos, cetilsulfato sódico, oleilsulfato sódico, laurilsulfato sódico, N-metil-N-oleiltaurato sódico, oleilisotionato sódico, ligninosulfonato sódico, dodecibencenosulfonato sódico, alcanolanidas de ácidos grasos, di(etil-2 hexil) sulfosuccinato sódico, monoglicéridos sulfonados de los aceites de nuez de coco, cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruro de alquilbencildimetilamonio, bromuro de cetiltrimetilamonio, metoxi sulfonato de oleildietilmetiletlendiamina; éter de polietilenglicol y de laurilo; ésteres de polioxietileno y alquilofenoles, estearato de polietilenglicol, estearato de polipropilenglicol, productos de condensación de polipropilenglicol y óxido de etileno, ésteres de polietilenglicol y ácidos de tall-oil, monopalmitato de sorbitol, monooleato de sorbitol, monolaureato de tris (polioxietilen) sorbitol,
- 20.
- 25.
- 30.



monooleato de tris (polioxietilen) sorbitol; producto de condensación de n-dodecilmercaptan y de óxido de etileno.

- Los ejemplos siguientes, tanto de preparación como de aplicación, tienen por único fin ilustrar los diversos aspectos del invento y no deben considerarse como limitativos:

EJEMPLO 1 -

Preparación de N-(cloro-5 tiazolil-2) N'-metilurea.

10. A una solución fuertemente agitada de 9,5 g de amino-2 cloro-5 tiazol en 35 ml de dimetilsulfóxido, se añaden gota a gota 4,8 g de isocianato de metilo. La temperatura se eleva a 56°C aproximadamente. Cuando se termina la adición, se enfría la mezcla a 45°C y se la mantiene a esta temperatura durante una hora por medio de caldeo de exceso. A continuación, se elimina el disolvente por destilación al vacío. Se toma de nuevo el residuo de destilación por 500 ml de acetona hirviendo en presencia de negro vegetal. Se filtra la solución caliente y, por enfriamiento, se forman en el filtrado cristales blancos brillantes.
- 15.
- 20.

- Este compuesto, escurrido y secado, funde a 271-271° 5. El rendimiento es aproximadamente de 50% en peso con relación a la amina de partida. El análisis centesimal del producto obtenido proporciona los valores siguientes:
- 25.

325150



-13-

	% C	H	Cl	S
- Análisis experimental	31,83	3,19	18,39	16,70
- Se encuentra por el cálculo para $C_5H_6ClN_3OS$	31,33	3,15	18,50	16,73

5. EJEMPLO 2 -

Preparación de N-(cloro-5 metil-4 tiazolil-2) N'-fenilurea.

Se disuelven 5 g de amino-2 cloro-5 metil-4 tiazol en 50 ml de acetonitrilo. Se añaden gota a gota a esta solución 4,10 g de isocianato de fenilo a la temperatura ordinaria. Al final de la adición, se calienta gradualmente hasta 50°C y se mantiene esta temperatura a este valor durante 2 horas.

10.

Se deja enfriar la mezcla y se escurre el precipitado formado. Este último es purificado por una recristalización en acetonitrilo acompañada de una decoloración con negro vegetal. Se obtiene así 6,75 g de un polvo blanco que funde a 252°C. El rendimiento en peso es de 75%.

15.

Se ha encontrado para el compuesto de fórmula bruta $C_{11}H_{10}ClN_3OS$

20.

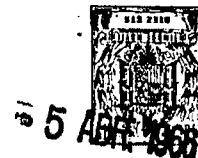
	C	H	N	Cl
Por el análisis experimental	49,34	3,76	15,70	13,25
Por el cálculo	49,46	3,62	15,90	13,29

25. EJEMPLO 3 -

Preparación de N-(metil-5 tiazolil-2) N'-fenilurea.

A una suspensión de 7 g de amino-2 metil-5 tiazol en 50 ml de acetonitrilo se añade lentamente 7,70 g

325150



-14-

- de isocianato de fenilo. La temperatura se eleva progresivamente hasta 48°C durante la adición que implica una disolución completa de la amina. La solución obtenida se mantiene a 48°C durante veinte minutos, en el curso de los cuales aparece un nuevo insoluble. Finalmente, se toma la mezcla en masa. Se deja reposar 4 horas. Se escurre, se lavan los cristales con acetonitrilo y se secan al vacío. Se obtiene así 12,45 g (rendimiento 87% en peso) de un polvo cristalino blanco que funde a 195-196°C.

EJEMPLO 4 -Preparación de N-(tiazolil-2) N'-fenilurea.

15. Siguiendo el mismo método que el descrito en el ejemplo 3, se obtiene la N-(tiazolil-2) N'-fenilurea, en forma de un polvo fino blanco. El rendimiento bruto es de 96%. Funde a 171°C. Después de recristalizar en ácido acético a 50%, se lleva el punto de fusión a 173°C.

20. El análisis proporciona los valores siguientes para el compuesto de fórmula bruta $C_{19}H_9N_3OS$

	C	H	N	S
Calculado %	54,78	4,14	19,16	14,62
Comprobado %	54,77	3,91	19,23	14,48

EJEMPLO 5 -

25. Preparación de N-(tiazolil-2) N'-metilurea.

A una suspensión de 10 g de amina-2 tiazol, en 25 ml de acetonitrilo que contiene 2 gotas de trietilamina, se vierte lentamente 6g de isocianato de metilo. La reacción es ligeramente exotérmica y la

325150



-15-

5. temperatura se eleva a 66°C. Al final de la adición, se enfría la mezcla a 50°C. Manteniendo la temperatura a este valor durante 1 hora 15, se separa la N-(tiazolil-2) N'-metilurea en forma de un precipitado blanco cristalino.

10. Este se escurre y seca al vacío. El rendimiento del producto bruto es de 15,45 g (78%). Presenta una franca fusión a 215°C. Después de recristalizar en alcohol absoluto a - 30°C, el punto de fusión se encuentra llevado a 218°C. Se obtienen finalmente agujas blancas brillantes con un rendimiento global de 94%. El análisis del compuesto de fórmula bruta $C_5H_7N_3OS$ dá los resultados siguientes:

	C	H	N	O	S
15. Calculado	38,20	4,49	28,73	10,18	20,40
Hallado	37,77	4,35	28,84	10,52	20,90

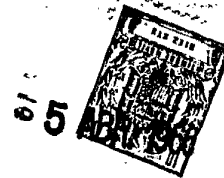
EJEMPLO 6 -

Preparación de N-(tiocianato-5 tiazolil-2) N'-metilurea.

20. En 580 ml de acetonitrilo calentado a 80°, se disuelven 33,6 g de amino-2 tiocianato-5 tiazol. Se vierte a continuación en esta solución fuertemente agitada 17,10 g de isocianato de metilo. Se mantiene la agitación y un caldeo de exceso de forma que la temperatura permanece a 80° durante 8 horas.

25. Al enfriarse, la urea sustituida se separa en forma de un polvo fino ligeramente rosado, que se escurre y seca. El rendimiento bruto es de 38,9 g (86,5%). El compuesto funde a 225°C. Por recristalización en metanol, se obtienen finalmente pequeñas len-

325150



-16-

tejuelas brillantes amarillo claro. El punto de fusión se lleva a 226°C.

Los resultados del análisis elemental son los siguientes para el compuesto de fórmula bruta

5. $C_6H_6N_4OS_2$:

	C	H	N	S
calculado %	33,63	2,82	26,15	29,92
hallado %	33,42	2,74	25,96	29,90

EJEMPLO 7 -

10. Preparación de N-(carbetoxi-5 metil-4 tiazolil-2) N'-metilurea.

Procediendo como en el ejemplo 1, pero siendo los reactivos isocianato de metilo y amino-2 metil-4 carbetoxi-5 tiazol, se obtiene un compuesto cuyo punto de fusión, después de recristalización en etanol absoluto, es de 262°C. El rendimiento es de 75,5%.

15.

El análisis proporciona los valores que se citan a continuación para el compuesto de fórmula

20. bruta $C_9H_{13}N_3O_3S$

	C	H	N	O	S
calculado	44,43	5,38	17,27	19,72	13,17
hallado	44,03	4,83	17,44	19,92	13,50

EJEMPLO 8 -

25. Preparación de N-(metil-4 tiazolil-2) N'-metilurea.

Siguiendo el método del ejemplo 5, pero con isocianato de metilo y amino-2 metil-4 tiazol como reactivos, se obtiene un compuesto que funde a 212°C después de recristalizar en acetonitrilo (rendimiento 93%).

30.

325150



-17-

Los resultados del análisis elemental son los siguientes para el compuesto de fórmula bruta $C_6H_9N_3OS$:

	C	H	N	O	S
5. Calculado %	42,09	5,30	24,54	9,34	18,73
Hallado %	41,81	5,08	24,83	9,32	18,67

EJEMPLO 9 -

Preparación de N-(trifluorometil-4 tiazolil-2) N'-metil-urea .

10. Siguiendo el método del ejemplo 6, pero con isocianato de metilo y amino-2 trifluorometil-4 tiazol como reactivos, se obtiene un compuesto que funde a $254^{\circ}C$ después de recristalización en isopropanol (rendimiento 57%).

15. El análisis proporciona los resultados siguientes para el compuesto de fórmula bruta $C_6H_6F_3N_3OS$:

	C	H	N	F	S
calculado %	32,00	2,69	18,66	25,31	14,24
hallado %	32,23	2,88	18,76	25,20	14,45

20. EJEMPLO 10 -

Preparación de N-(p-clorofenil)-4 tiazolil-2) N'-metil-urea .

25. Siguiendo el método del ejemplo 5, pero con isocianato de metilo y amino-2 (p-clorofenil)-4 tiazol, se obtiene un compuesto que funde a $232,5^{\circ}C$ después de recristalizar en acetonitrilo (rendimiento 97%).

30. El análisis elemental para el compuesto de fórmula bruta $C_{11}H_{10}ClN_3OS$ da los resultados siguientes:

325150



-18-

	C	H	Cl	N	S
calculado %	49,34	3,76	13,24	15,69	11,97
hallado %	49,16	3,64	13,30	15,52	11,96

EJEMPLO 11 -5. Preparación de N-(cloro-5 metil-4 tiazolil-2) N'-metil-urea

- Una mezcla de 6,10 g de clorhidrato de amino-2 cloro-5 metil-4 tiazol y de 25 ml de piridina se calienta a 35-40°C. Se introducen después 2,10 g de isocianato de metilo en 15 minutos. La mezcla agitada y calentada 3 horas a 50°C. Después de enfriada, se la vierte rápidamente sobre 500 g de hielo. El precipitado formado se escurre y recristaliza en acetonitrilo. El compuesto final se presenta en forma de un polvo blanco que funde a 237°C (rendimiento 75%).

15. El análisis del compuesto de fórmula bruta $C_6H_8ClN_3OS$ da los resultados siguientes:

	C	H	N	Cl	S
calculado %	35,04	3,92	20,43	17,24	15,59
20. hallado %	35,06	3,70	20,23	17,09	15,64

EJEMPLO 12 -Preparación de N-(cloro-5 tiazolil-2) N'-metiltiourea

25. Se disuelven 1,5 g de isotiocianato de metilo y 2,7 g de amino-2 cloro-5 tiazol en 42 g de piridina. Se calienta esta solución durante 5 horas a reflujo del disolvente. Después de enfriada, se vierte en un exceso de agua.

30. Se filtra el precipitado formado, se lava abundantemente en agua y se seca. La N-(cloro-5 tiazolil-2) N'-metiltiourea así obtenida se recristaliza

325150

5 ABR. 1960



-19-

en acetona con tratamiento a base de carbón vegetal.
El punto de fusión es de 199°C.

El análisis del compuesto de fórmula bruta $C_5H_6ClN_3S_2$ da los siguientes resultados:

5.	C	H	N	Cl	S
calculado %	28,91	2,91	20,23	17,06	30,87
hallado %	29,56	3,00	20,17	16,59	31,12

EJEMPLO 13 -

Preparación de N-(cloro-5 metil-4 tiazolil-2) N'N'-
dimetilurea

10.

Una mezcla de 38,4 g de piridina y 22,7 g de cloruro de dimetilcarbamilato se enfría a +5°C. Se introduce después en pequeñas porciones 29,7 g de amino-2 cloro-5 metil-4 tiazol.

15.

La reacción es ligeramente exotérmica y la temperatura se eleva a 16°. Se deja reposar una hora y después se calienta la mezcla durante 3 horas a 60°C. Después de haberla enfriado, se vierte en un litro de agua helada, agitada violentamente a fin de que el producto no forme terrones, se escurren los cristales pardos formados y se recristalizan en 1,5 litro de ácido acético a 50%. Se filtra y lava con agua hasta la reacción neutra. El compuesto obtenido funde a 163°C. (rendimiento 42,5%).

20.

25.

Se obtienen los resultados siguientes por análisis elemental del compuesto de fórmula bruta $C_7H_{10}ClN_3OS$:

	C	H	Cl	S
calculado %	38,26	4,59	16,15	14,59
30. hallado %	38,29	4,22	16,15	14,59

325150-5



-20-

EJEMPLO 14 -Preparación de N-(dimetil-4,5 tiazolil-2) N'-metilurea

5. Utilizando el método del ejemplo 5, pero siendo los reactivos amino-2 dimetil-4,5 tiazol e isocianato de metilo, se obtiene un compuesto que presenta un punto de fusión de 184,5°C después de recristalización en acetona (rendimiento 84%).

El análisis elemental para el compuesto de fórmula bruta $C_7H_{11}N_3OS$ ha sido el siguiente:

10.	C	H	N	O
caloulado %	45,38	5,98	22,67	8,63
hallado %	45,33	5,66	22,97	8,83

EJEMPLOS 15 a 20 -

15. Se han realizado ensayos biológicos sobre diversas plantas en invernadero, ensayando la N-(cloro-5 tiazolil-2) N'-metilurea en 4 dosis diferentes indicadas en las tablas siguientes y según dos técnicas de tratamiento:

20. a) tratamiento de pre-brote, es decir, después de la siembra y antes del crecimiento de las plantas (tablas 1 a 3).
- b) tratamiento de pos-brote, es decir, después del crecimiento, cuando cada especie se encuentra en estado de plántula de una talla que varía entre 5 y 15 cm aproximadamente (tablas 4 a 6).
- 25.

30. Se ha aplicado el producto activo, por pulverización, a las plantas, después de puesta en fórmula en forma de una suspensión en agua, obtenida a partir de un polvo humectable a 20% en peso de materia activa.

325150



-21-

Los resultados observados y consignados en las tablas que siguen se expresan en porcentaje de destrucción de los vegetales tratados.

T A B L A I

5. Tratamiento de pre-brote de diversas plantas gramíneas, cultivadas en invernaderos (resultados observados 37 días después del tratamiento).

Especies de plantas tratadas	Dosis en kg/hectárea de materia activa.			
	0,5	1	2	4
Cebada (<i>Hordeum distichum</i>)	0	15	15	100
Maíz (<i>Zea mays</i>)	0	15	20	80
Avena (<i>Avena sativa</i>)	0	20	100	100
Trigo (<i>Triticum vulgare</i>)	0	35	100	100
Avena loca (<i>Avena fatua</i>)	5	30	100	100
Panoja (<i>Echinochloa crus-galli</i>)	5	65	98	98
Mijo (<i>Panicum miliaceum</i>)	5	98	100	100
Centeno (<i>Lolium italicum</i>)	75	98	100	100
Cola de zorra (<i>Alopecurus agrestis</i>)	90	100	100	100

325150

-5



-22-

T A B L A 2

Tratamiento de pre-brote de diversas plantas dicotiledóneas cultivadas en invernadero (resultados observados 37 días después del tratamiento)

Especies de plantas tratadas	Dosis en kg/hectárea de materia activa			
	0,5	1	2	4
Guisantes (<i>Pisum sativum</i>)	0	0	0	3
Tomate (<i>Solanum esculentum</i>)	0	0	0	95
Zanahoria (<i>Daucus carotta</i>)	15	100	100	100
Lino (<i>Linum usitatissimum</i>)	20	100	100	100
Trigo alforjón (<i>Polygonum fagop</i>)	98	98	100	100
Amaranta (<i>Amarantus spp.</i>)	98	100	100	100
Nabo (<i>Brassica napus</i>)	100	100	100	100

5.

En la tabla 3, siguiente, el producto activo es en forma de una papilla preparada a partir de un polvo humectable a 5% en peso de N-(cloro-5 tiazolil-2) N'-metilurea.

325150



1965

-23-

T A B L A 3

Tratamiento de pre-brote de diversas plantas cultivadas en lebrillos.

Especies de plantas tratadas	Resultados después de 10 días. Dosis en Kg/hectárea de materia activa				Resultados después de 30 días. Dosis en kg/hectárea de materia activa.			
	10	15	20	30	10	15	20	30
Mostaza (<i>Sinapis arvensis</i>)	80	100	-	100	100	100	100	100
*Capuchina (<i>Tropaeolum majus</i> , variedad <i>Nanum</i>)	0	0	-	0	0	0	-	0
Avena (<i>Avena sativa</i>)	40	75	-	75	100	100	100	100

5. * Pese a la ausencia de destrucción en todas las dosis ensayadas, se observa una ligera fito-toxicidad a partir de la dosis de 10 kg/hectárea de materia activa.

10. Las tablas 1 a 3 muestran que la N-(cloro-5 tiazolil-2) N'-metilurea es un herbicida capaz de destruir especies tanto gramíneas como dicotiledóneas, que poseen así una polivalencia interesante. Además, este herbicida es muy eficaz, puesto que es capaz de destruir casi en un 100% ciertas especies (cola de zorra, nabo, trigo alforjón) mediante la dosis ensayada de 0,5 kg/hectárea en tratamiento de pre-brote. Este producto muestra igualmente una actividad herbicida selectiva completamente inesperada y notable; así, a la
15. dosis de 0,5 kg/hectárea, se destruye la cola de zorra

325150

- 5



-24-

en un 90%, mientras que el trigo permanece indemne.

Por otra parte, este herbicida muestra una buena selectividad sobre guisantes y tomates en tratamiento de pre-

brote, en tanto que en dosis iguales de otras dicotiledóneas tales como la zanahoria, lino y nabo son enteramente destruídas. Con la dosis de 4 kg/hectárea, todas las plantas objeto de ensayo, a excepción del guisante y de la zapuchina, son prácticamente destruídas, lo que

5. muestra las interesantes posibilidades de este producto para el desherbaje total.
- 10.

Las tablas 4 y 5 siguientes, facilitan los resultados de pruebas de tratamiento de post-brote de diferentes plantas gramíneas (tabla 4) y dicotiledóneas (tabla 5), en invernadero, con un polvo humectable que contiene 20% de materia activa. Los resultados han sido observados 34 días después del tratamiento.

15.

T A B L A 4

Especies de plantas tratadas	Dosis a la hectárea en kg de materia activa			
	0,5	1	2	4
Trigo	0	0	0	0
Cebada	0	0	0	0
Avena loca	0	0	0	10
Avena	0	0	0	20
Maíz	0	0	0	25
Centeno	5	85	90	96
Cola de zorra	10	92	98	98
Panoja	80	100	100	100

325150.5



-25-

T A B L A 5

Especies de plantas tratadas	Dosis a la hectárea en kg de ma- teria activa			
	0,5	1	2	4
Guisante	0	0	0	0
Nabo	0	0	0	5
Lino	5	20	35	70
Zanahoria	5	40	80	98
Trigo alforjón	15	60	65	90

T A B L A 6

TTratamiento de post-brote de diversas
plantas a partir de una dispersión en agua, a 5% en
peso de materia activa:

Especies de plantas tratadas	Dosis a la hectárea en kg de materia activa	Mostaza	Capuchina	Avena
Resultados des- pues de 10 días:	2,5	0	0	0
	5	0	0	0
	10	80	0	15
	15	80	0	20
	20	80	-	20
	30	80	0	20

325150



-26-

Resultados				
después de un mes	2,5	100	0	0
	5	100	0	20
	10	100	0	95...
	15	100	0	100
	20	100	-	100
	30	100	0	100

* Pese a la ausencia de destrucción en todas las dosis ensayadas, se observa una ligera fito-toxicidad a partir de la dosis de 10 kg/hectárea de materia activa.

- Según los resultados de las tablas 4 a 6,
5. puede deducirse que en tratamiento de post-brote, este herbicida destruye un 92% de la cola de zorra con la dosis de 1 kg/hectárea, mientras que es aun enteramente selectivo sobre el trigo, cebada y avena loca, incluso con la dosis doble. Con la dosis de 2,5 kg/hectárea,
10. la mostaza es destruída totalmente un mes después del tratamiento, en tanto que éste es selectivo sobre la avena.

EJEMPLOS 21 a 23 -

- Se han efectuado pruebas a pleno campo con la N-(cloro-5 tiazolil-2) N'-(metilurea) como materia activa que ha sido aplicada a los vegetales de la misma forma que en los ejemplos 15 a 20.
- 15.

a) sobre cebada de primavera

- En estado de desarrollo de 3 hojas, se ha tratado el cultivo de cebada aplicándole 0,75 kg a 1,25 kg/hectárea de materia activa. La mala hierba estaba representada por quenopodios (*Chenopodium* sp.) y por Ravenelle (*Raphanus raphanistrum*), y la eficacia del desherbaje ha sido muy buena 64 días después del tratamiento.
- 20.

325150



-27-

b) sobre trigo de otoño

5. El tratamiento de pre-brote con la dosis de 1,5 kg/hectárea ha permitido observar, después de un tiempo de 3 meses, que el desherbaje ha sido perfectamente selectivo con respecto al trigo y que la destrucción de la cola de zorra y de la ravenelle que estaban presentes ha sido prácticamente total.

c) sobre guisante

10. En tratamiento aplicado al comienzo del crecimiento y a dosis de 1 a 2 kg/hectárea, la selectividad ha sido perfecta, y 45 días después del tratamiento la eficacia herbicida con respecto a Renouee de los pájaros (*Polygonum aviculare*), Renouee liseron (*Polygonum convolvulus*) y Quenopodios (*Chenopodium sp.*), que
15. estaban presentes, ha sido prácticamente total.

EJEMPLOS 24 a 27 -

20. La actividad biológica de la N-(cloro-5 metil-4 tiazolil-2) N'-metilurea sobre las diversas plantas en invernadero ha sido probada con 4 dosis diferentes indicadas en las tablas que se muestran a continuación y siguiendo dos técnicas de tratamiento: en pre-brote (después de la siembra y antes del crecimiento de las plantas) y en post-brote (después del crecimiento, cuando cada especie se encuentra en estado de plántula de una talla que varía entre 5 y 15 cm aproximadamente).
25.

30. Se ha aplicado el producto activo por pulverización de una suspensión acuosa obtenida a partir de un polvo humectable a 20% en peso de material activa. Los resultados observados se expresan en porcenta-

325150



-28-

je de destrucción de los vegetales tratados.

T A B L A 7

Tratamiento en pre-brote de diversas plantas gramíneas (resultados observados 41 días después del tratamiento).

5.

Especies de plantas tratadas	Dosis en kg/hectárea de materia activa			
	1	2	4	8
Trigo	0	0	0	0
Maíz	0	0	0	0
Panoja	0	0	0	15
Cebada	0	0	0	70
Avena	0	0	10	25
Mijo	0	0	10	98
Centeno	0	20	90	100
Cola de zorra	0	5	55	95

T A B L A 8

Tratamiento en pre-brote de diversas plantas dicotiledóneas (resultados observados 41 días después del tratamiento).

10.

Especies de plantas tratadas	Dosis en kg/hectárea de materia activa			
	1	2	4	8
Guisante	0	0	0	0
Judías (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	0	0	0	0
Tomate	0	0	0	25
Girasol (<i>Helianthus annuus</i>)	0	5	0	35
Trigo alforjón	0	0	5	40
Nabo	0	0	10	98
Lino	0	65	100	100
Zanahoria	0	98	100	100

325150



-29-

Las tablas 9 y 10 que siguen facilitan los resultados de ensayos de tratamiento en post-brote de diferentes plantas gramíneas (tabla 9) y dicotiledóneas (tabla 10) en invernadero.

5. Los resultados han sido observados 42 días después del tratamiento.

T A B L A 9

Especies de plantas tratadas	Dosis por hectárea en kg de materia activa			
	1	2	4	8
Maíz	0	0	0	0
Mijo	0	0	0	50
Panoja	0	0	20	30
Avena	0	0	30	100
Cola de zorra	0	0	70	90
Cebada	0	20	50	100
Trigo	0	24	50	98
Centeno	0	70	95	100

T A B L A 10

Especies de plantas tratadas	Dosis por hectárea en kg de materia activa			
	1	2	4	8
Guisante	0	0	0	0
Nabo	0	0	0	0
Girasol	0	0	0	50
Judía	0	30	40	40
Tomate	0	30	70	90
Trigo alforjón	60	60	60	80
Lino	60	60	90	95
Zanahoria	60	80	90	100



Según las tablas 7 a 10, se observa una actividad neta tanto en pre-brote como en post-brote con dosis comprendidas entre 4 y 8 kg/hectárea de materia activa.

5. En tratamiento de pre-brote, se realiza el desherbaje selectivo del trigo, del maíz, de la judía y del guisante que permanecen indemnes (tablas 7 y 8), mientras que el cola de zorra es destruido en un 55 a 95% y el centeno de 90 a 100%. En tratamiento de post-brote, se obtiene el desherbaje selectivo del maíz y del guisante (tablas 9 y 10), siendo destruida la cola de zorra en un 70 a un 90%, y el centeno de 95 a 100%.

EJEMPLOS 28 a 33 -

15. Conforme al método de los ejemplos 15 a 20, se ha probado la actividad biológica sobre diversas plantas de algunas diazolinureas sustituidas del invento en una dosis de 8 kg/hectárea de materia activa. Las tablas 11 y 12 que siguen resumen los resultados obtenidos, los cuales se expresan en porcentaje de destrucción de los vegetales tratados.

325150



-31-

T A B L A 11

Tratamiento en pre-brote de diversas plantas gramíneas (resultados observados 46 días después del tratamiento).

EJEMPLOS	28	29	30
Materia activa probada	N-(metil-4 tiazolil-2) N'-metil-urea	N-(cloro-5 metil-4 tiazolil-2) N'N'-dimetil urea	N-(trifluorometil-4 tiazolil-2) N'-metilurea
Maíz	0	0	0
Trigo	0	0	60
Especie de planta tratada	Cebada	0	20
Avena	20	0	90
Mijo	0	20	100
Paja	10	80	20
Centeno	20	70	60
Cola zorra	40	95	98

T A B L A 12

Tratamiento en pre-brote de diversas plantas dicotiledóneas (resultados observados 46 días después del tratamiento).

325150⁵

-32-

EJEMPLOS	31	32	33	
Materia activa probada	N-(metil-4 tiazolil-2) N'-metil- urea	N-(cloro-5 metil-4 zolil-2 N'-N'-tiazolil-2) -dimetilurea	N-(trifluo rometil-4 tiazolil-2) N'-metil- urea	
Especie de planta tratada	Guisante Judia Girasol Tomate Trigo alforj. Nabo Lino Zanahoria	20 0 95 20 90 85 95 98	0 0 0 40 30 60 95 100	95 70 100 100 100 100 100 100

Los ejemplos 29 y 32 indican que el tratamiento es selectivo sobre el trigo, maíz, cebada y avena, así como sobre: judía, guisante y girasol, mientras que destruye la cola de zorra en un 95%, el centeno en un 70% y la panoja en un 80%.

5.

En cuanto al compuesto de los ejemplos 30 y 33, muestra una gran actividad herbicida muy poco selectiva; está dotado de una actividad total sobre el mijo y el nabo, apareciendo el maíz como el único cultivo tolerante.

10.

El tratamiento por el compuesto de los ejemplos 28 y 31 es selectivo con respecto al trigo, maíz, mijo, cebada y judía, con una eficacia herbicida de un 85% sobre el nabo.

15.

EJEMPLO 34 -

Utilizando el método de tratamiento indica-



- en la cual X e Y son idénticos o diferentes entre sí y representan hidrógeno, un halógeno, un grupo tiocianato, ciano, carboxilo, alcoxicarbonilo, amino, hidroxilo, hidroxialquilo, un grupo alquilo o alcoxi que
5. comprende de 1 a 4 átomos de carbono, sustituidos o no por un halógeno; un grupo arilo, arilo halogenado, alquiloarilo, alcoxiarilo, alquiloarilo halogenado, alcoxiarilo halogenado; un grupo ariloxi, ariloxi halogenado, alquiloariloxi; Z representa un átomo de oxígeno o de
10. azufre; R_1 representa hidrógeno, un grupo alquilo, alcoxi, alcenilo, alcenoxi, alquinilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, un resto alquiloacilo, alquiloacilo halogenado, ariacilo, ariacilo halogenado, alquiloarilacilo, alcoxiarilacilo; R_2 y R_3 representan hidrógeno, un grupo alquilo, alcoxi, alquenilo, alquenoxi,
15. alquinilo en C_1 a C_4 , un resto alquiloarilo, alquiloarilo halogenado, arilo, arilo halogenado, ariloxi, con la condición de que R_2 y R_3 no representa hidrógeno simultáneamente, en el mismo compuesto.
20. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque sobre las mencionadas plantas indeseables se aplica por lo menos un derivado del tiazol en una dosis de 0,1 a 30 kg. por hectárea.
- 3ª - Procedimiento según la reivindicación
25. 1ª, caracterizado porque el tratamiento de dichas plantas se efectúa en estado de pre-brote.
- 4ª - Procedimiento según la reivindicación
- 1ª, caracterizado porque el tratamiento de dichas plantas se efectúa en estado de post-brote.
30. 5ª - Procedimiento para inhibir el creci-

325150 35



-35-

miento y destruir parásitos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 05 ABR 1960

PRODUITS CHIMIQUES PICHONEX-SAINTE GOBAIN,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: *[Handwritten Signature]*