

340819

PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 10 038-Sp.

340819

32 M



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de tiainimidazolidinas de efecto herbicida".

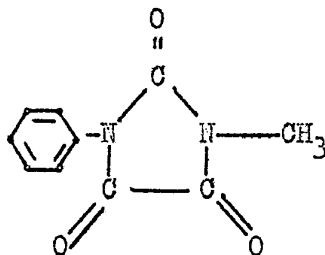
Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania."

La presente invención se refiere a nuevas tiainimidazolidinas que tienen propiedades herbicidas, así como a un procedimiento para su preparación.

5. Ya es conocido que imidazolidinas,

340819

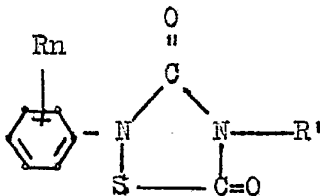
tales como la imidazolidina de la fórmula **22 MAY. 1967**



tienen un efecto herbicida (compárese: Patente norteamericana Nº 2.895.817).

Se ha encontrado que las nuevas tiai

5. midazolidinas de la fórmula general (I)



(I)

en la cual

R representa un miembro del grupo consistente en halógeno y alquilo, alcoxi y alquilmercapto que tienen 1 a 3 átomos de carbono,

10. R' representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno, un resto alifático con 1 a 4 átomos de carbono y un resto alifático con 1 a 4 átomos de carbono, substituído por halógeno

n significa uno de los números 0 a 3,

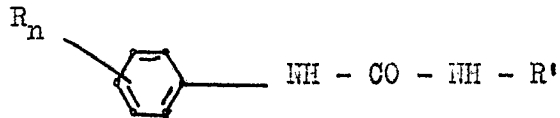
15. muestran fuertes propiedades herbicidas, particularmente propiedades herbicidas selectivas.

Alemás, se ha encontrado que las tiazimidazolidinas de la fórmula (I) son obtenidas de

- 3 -
340819



tal manera que derivados de úrea de fórmula (II)



en la cual R, R' y n tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con cloruro de clorocarbonilsulfeno, eventualmente en presencia de un disolvente.

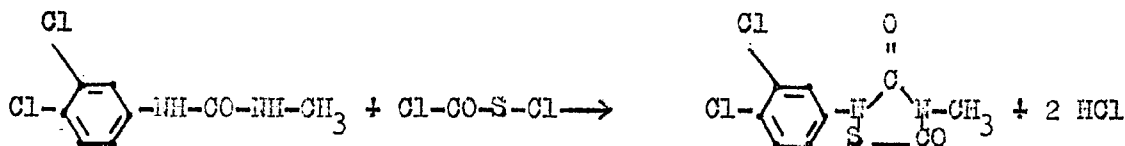
5.

Sorprendentemente, las tiazimidazolidinas susceptibles de ser obtenidas según el invento, muestran un efecto herbicida, particularmente un efecto herbicida selectivo mayor que las imidazolidinas conocidas del estado de la técnica, que constituyen las sustancias activas químicamente más afines. Las sustancias de acuerdo con el invento, por consiguiente, constituyen un enriquecimiento de la técnica.

10.

15.

Aplicándose como sustancias de partida cloruro de clorocarbonilsulfeno y 1-(3,4-diclorofenil)-3-metilúrea, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



(III)

20.

Los derivados de úrea a aplicar para la reacción según el invento, están caracterizados terminantemente por la fórmula arriba dada (II). En

340819

la fórmula R representa preferiblemente metilo, etilo e isopropilo, metoxi, etoxi, isopropoxi y metilmercapto, así como cloro y bromo. R' representa preferiblemente hidrógeno y alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

5.

Estos restos están substituídos - preferiblemente por cloro o bromo. Como ejemplos de las úreas aplicables según el invento sean mencionados individualmente:

10.

1-fenil-3-metil-úrea, 1-fenil-3-butil-úrea, 1-(4-metil-fenil)-3-metil-úrea, 1-(2,6-dietilfenil)-3-metil-úrea, 1-(2-isopropilfenil)-3-metil-úrea, 1-(3-trifluormetil)-3-metil-úrea, 1-(4-trifluor

15.

metil)-3-metil-úrea, 1-(3,4-bis-trifluormetil)-3-metil-úrea, 1-(3-clorofenil)-3-metil-úrea, 1-(4-clorofenil)-3-metil-úrea, 1-(4-clorofenil)-3-isobutil-úrea, 1-(4-bromofenil)-3-metil-úrea, 1-(3-cloro-4-metoxifenil)-3-metil-úrea, 1-(3,4-diclorofenil)-3-metil-úrea, 1-(3,4-diclorofenil)-3-propil-úrea, 1-(3-cloro-4-propo

20.

xi-fenil)-3-metil-úrea, 1-(3-cloro-4-mercaptometil-fenil)-3-metil-úrea, 1-(3-cloro-4-triclorometil)-3-metil-úrea, 1-(3,4,6-triclorofenil)-3-metil-úrea.

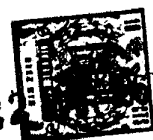
25.

La reacción es realizada preferiblemente en presencia de un diluyente. Al trabajarse con disolventes, preferiblemente encuentran aplicación tales que no reaccionan o que reaccionan tan solo lentamente con cloruro de clorocarbonilsulfeno. Como tales disolventes sean mencionados, a título de ejemplo, hidrocarburos, tales como nafta, hexano, -

30.

benceno, tolueno; hidrocarburos clorados, tales como

340819 2



cloruro de metileno, dicloroetano, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, diclorobenceno; éteres, tales como tetrahidrofurano, éter dibutílico, dioxano; además, cualquiera mezclas de los citados -

5.

disolventes. La temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 20° y 150°C, preferiblemente entre 50° y 80°C.

10.

Por lo general, los componentes de reacción son aplicados en cantidades aproximadamente equimoleculares. La reacción puede llevarse a cabo, por ejemplo, de tal manera que a una solución o suspensión de la úrea, a una temperatura de 60-80°,

15.

se agrega gota a gota cloruro de clorocarbonilsulfeno y se la mantiene a esta temperatura hasta que se haya terminado la disociación de ácido clorhídrico gaseoso. Una vez terminada la reacción, se evapora en el vacío. El residuo en la mayoría de los casos

20.

cristalino es agitado con metanol caliente y la sustancia sólida es aislada por filtración. Así se obtiene la tiamidazolidina en forma pura.

25.

Las 3,5-dioxo-1,2,4-tiamidazolidinas susceptibles de ser obtenidas según el invento, muestran fuertes propiedades herbicidas. Por ello, pueden ser aplicadas para la destrucción de plantas. En vista de que su acción herbicida es muy diferente sobre distintas plantas, las mismas pueden ser aplicadas también como herbicidas selectivos.

30.

Así, pueden ser aplicadas para com



batir malezas en cultivos agrícolas, tales como trigo, avena, maíz, algodón. Como malezas, en el sentido más amplio, han de considerarse las plantas que crecen en cultivos o en lugar en que no son deseadas. -
5. Pueden combatirse particularmente bien: Sinapis, Galin-soga, Stellaria, Urtica, Matricaria, Daucus, Pastinaca, Echinochloa.

Las sustancias activas de acuerdo con el invento pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, -
10. suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo, por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, tales como, con disolventes líquidos y/o
15. sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de medios de superficie activa, tal como, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de utilizarse agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo, también disolventes orgánicos como disolventes
20. auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como -
25. metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetil sulfóxido, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales, tales como caolinas, arcillas, talco y creta, y polvos minerales sintéticos,
30. tales como ácido silícico altamente disperso y sili-

- 7 -
340819



5. catos, como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, alquilaril-poliglicól éter, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: - por ejemplo, lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

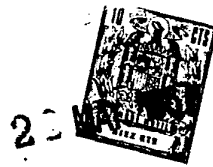
10. Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como ácidos fenoxicarboxílicos, nitrofenoles, - úreas, uracillos, triazinas y carbamatos.

15. Por lo general, las formulaciones contienen entre un 0,1% y un 95% por peso de sustancia activa, preferiblemente entre un 0,5% y un 90% - por peso.

20. Las sustancias activas pueden - ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de las mismas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pasta y granulados en condición lista - para el uso.

25. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo, por riego, rociada, vaporización, espolvoreo o pulverización.

30. Las sustancias activas pueden - ser aplicadas según el procedimiento de tratamiento antes de la germinación; sin embargo, son particularmente eficaces, si son aplicadas según el procedimiento de tratamiento después de la germinación.



Las concentraciones de las substan
cias activas pueden variar dentro de límites amplios.
Dependen de las condiciones atmosféricas, de la fin
alidad de la aplicación, así como de las plantas a
5. combatir, respectivamente a proteger.

Si las sustancias activas son uti
lizadas como herbicida total, entonces el contenido
de sustancia activa, por lo general, está entre un
0,1% y un 2% por peso, preferiblemente entre un 0,2%
10. y un 0,8% por peso. Si las sustancias activas son
aplicadas como herbicidas selectivos, entonces el
contenido de sustancia activa, por lo general, está
entre un 0,01% y un 0,2% por peso, preferiblemente
entre un 0,03% y un 0,1% por peso.

15.

Ejemplo A

Ensayo de tratamiento después de la germinación

Disolvente: 5 partes por peso de acetona

emulsivo: 1 parte por peso de éter alquilarilpoli
glicólico.

20.

Para obtener una preparación apro
piada de sustancia activa, se mezcla una parte por
peso de sustancia activa con la cantidad indicada
de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emul
sivo y subsiguientemente se diluye el concentrado con
25. agua hasta la concentración deseada.

25.

La preparación de sustancia acti
va es rociada sobre plantas de ensayo de una altura
de aproximadamente 5 a 15 cm, hasta un estado justa-
mente húmedo como del rocío. Al cabo de 3 semanas
30. se determina el grado de los daños sufridos por las

340819

plantas y se lo clasifica con las notas 0 a 5, signi-
ficando



- 0 ningún efecto
- 1 manchas individuales de leve quemadura
- 2 marcados daños en las hojas
- 3 hojas y partes de tallo individuales parcialmen-
te muertas
- 4 planta parcialmente destruída
- 5 planta totalmente muerta.

Las substancias activas, sus con-
centraciones y los resultados se encuentran en la si-
5. guiente tabla:

340819

T A D I A

Ensayo de tratamiento despusés de la germinación

340819 22

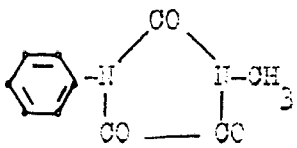
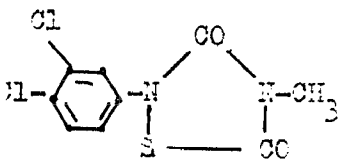
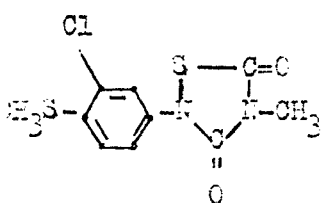
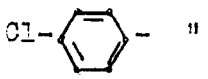

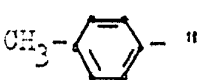
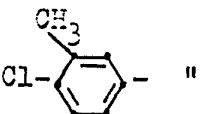


Substancia activa	Concentración de la substancia activa	Echil-no-chloa	Cheno-podium	Sina-pis	Galin-soga	Urti-ca	Deu-cus	Latifi-garic	avena	el-co-con	trigo
<chem>Cc1ccc(NC(=O)N(C)C(=O)c2ccccc2)cc1</chem>	0,2	5	4	5	5	5	5	5	3	1	2
	0,1	4-5	3	5	4	5	4	4	2-3	0-1	1
	0,05	3	2	5	2	2	2	3	1	0	0
(conocido)											
<chem>Cc1ccc(NC(=O)N(C)C(=O)c2cc(Cl)cc2)cc1</chem>	0,2	5	5	5	5	5	5	5	2	1	1
	0,1	5	5	5	5	5	5	5	1	0-1	0
	0,05	4-5	5	5	5	5	5	5	0	0	0
<chem>Cc1ccc(NC(=O)N(C)C(=O)c2cc(Cl)cc2)cc1</chem>	0,1	5	5	5	4	5	5	4	1	1	0
	0,05	3-4	5	5	3	5	2-3	2	1	0	0
"	0,1	5	5	5	5	5	4-5	5	1	1-2	1
"	0,05	5	5	5	5	5	3	5	0	0	0
"	0,1	5	5	5	5	5	0	5	0	0	0
"	0,05	4	5	5	5	4	0	5	0	0	0
<chem>Cc1ccc(NC(=O)N(C)C(=O)c2cc(Cl)cc2)cc1</chem>	0,1	5	5	5	5	4	1	5	1	0	1
	0,05	4	5	4-5	5	3	0	4	0	0	0
<chem>Cc1ccc(NC(=O)N(C)C(=O)c2cc(Cl)cc2)cc1</chem>	0,1	5	5	5	5	5	5	5	1	0	1
	0,05	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0
<chem>Cc1ccc(NC(=O)N(C)C(=O)c2cc(Cl)cc2)cc1</chem>	0,1	5	5	5	5	5	5	5	1	0	2
	0,05	5	5	5	5	5	5	3-4	0	0	1

340819

T A B L A

Ensayo de tratamiento después de la germin

Substancia activa	Concentración de la substancia activa %	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga	Stellaria
	0,2	5	4	5	5	5
	0,1	4-5	3	5	4	5
	0,05	3	2	5	2	4-5
(conocido)						
	0,2	5	5	5	5	5
	0,1	5	5	5	5	5
	0,05	4-5	5	5	5	5
	0,1	5	5	5	4	5
	0,05	3-4	5	5	3	4-5
	0,1	5	5	5	5	5
	0,05	5	5	5	5	5
	0,1	5	5	5	5	5
	0,05	4	5	5	5	5
	0,1	5	5	5	5	5
	0,05	4	5	4-5	5	5
	0,1	5	5	5	5	5
	0,05	5	5	5	5	5

340819²²



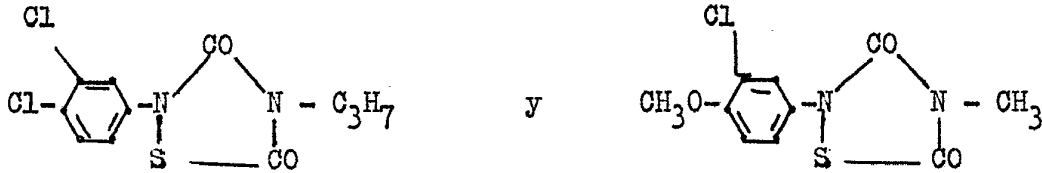
BLA

s de la germinación

Galinsoga	Stellaria	Urtica	Daucus	Matricaria	avena	alcedon	trigo
5	5	5	5	5	3	1	2
4	5	5	4	4	2-3	0-1	1
2	4-5	2	2	3	1	0	0
5	5	5	5	5	2	1	1
5	5	5	5	5	1	0-1	0
5	5	5	5	5	0	0	0
4	5	5	5	4	1	1	0
3	4-5	5	2-3	2	1	0	0
5	5	5	4-5	5	1	1-2	1
5	5	5	3	5	0	0	0
5	5	5	0	5	0	0	0
5	5	4	0	5	0	0	0
5	5	4	1	5	1	0	1
5	5	3	0	4	0	0	0
5	5	5	5	5	1	0	2
5	5	5	5	3-4	0	0	1

En igual forma actúan

340819



Ejemplo B

Ensayo de tratamiento antes de la germinación.

Disolvente: 5 partes por peso de acetona

5. emulsivo: 1 parte por peso de alquilaril-poliflicól éter.

10. Para obtener una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte por peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

15. Semillas de las plantas de ensayo se siembran en una tierra normal y al cabo de 24 horas se las riegan con la preparación de sustancia activa, manteniéndose la cantidad de agua convenientemente constante por unidad de superficie. La concentración de la sustancia activa en la preparación
20. no es de importancia, es tan solo decisiva la cantidad de aplicación de la sustancia activa por unidad de superficie. Al cabo de 3 semanas se determina el grado de los daños sufridos por las plantas de ensayo y se lo clasifica con las notas 0 a 5, significando:

25. 0 ningún efecto

340819

22 MAY. 1951



- 1 leves daños o retraso del crecimiento
- 2 daños marcados o represión del crecimiento
- 3 graves daños y desarrollo deficiente o tan solo un 50% de plantas crecidas
5. 4 plantas después de la germinación parcialmente destruidas o solamente un 25% de plantas crecidas
- 5 plantas completamente muertas o no crecidas

Las substancias activas, las cantidades aplicadas y los resultados se encuentran en la siguiente tabla:

10.

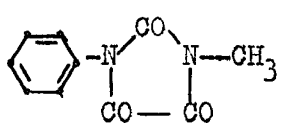
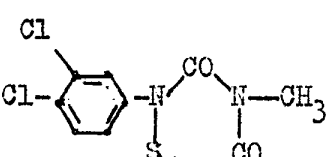
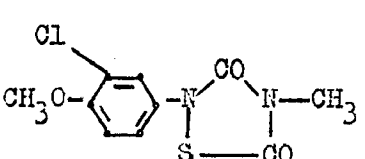
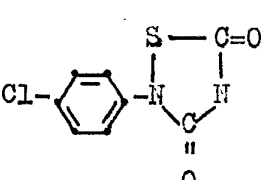
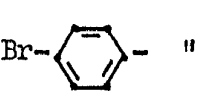
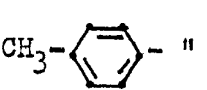
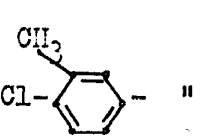
340819

T A B L A



22

Ensayo de tratamiento antes de la germinación

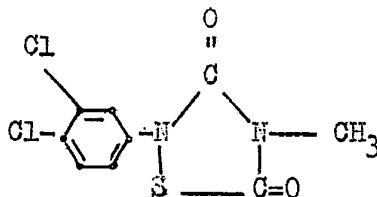
Substancia activa	Concentración de la subs.act. kg/ha.	Chenopodium	algodón	Trigo
	20	5	4	5
	10	4-5	1	4
	5	4-5	0	3
(conocido)				
	20	5	2	3
	10	5	1	2
	5	5	0	0
	20	5	5	5
	10	5	4	5
	5	5	3	4
	20	5	1	5
	10	5	0	4-5
	5	5	0	4
	20	5	1	4
	10	5	1	4
	5	5	0	3
	20	5	2	5
	10	5	1	4-5
	5	4-5	0	4
	20	5	2	5
	10	5	1	4
	5	5	0	3

340819

Ejemplo 1



22 MAR 1957



5. 22 g de 1-(3,4-diclorofenil)-3-me-
til-úrea (0,1 mol) se suspenden en 150 cm³ de bence-
no. A 70-80°C se agregan gota a gota 14 g de cloru-
ro de clorocarbonilsulfeno (10% de exceso) y deja la
preparación a esta temperatura hasta que haya termina-
do el desarrollo de cloruro de hidrógeno. Entonces
se concentra en el vacío y, después de mezclarse el
residuo con éter, se recoge el producto precipitado
10. por succión. Después de la recristalización en met-
anol caliente, se obtienen 20 g de 2-(3,4-diclorofenil)-
4-metil-3,5-dioxo-1,2,4,-tiaimidazolidina, P.f. = 158-
159°C.

15. El cloruro de clorocarbonilsufen
aplicado para la reacción puede ser obtenido como si-
gue: 210 ml de H₂SO₄ concentrado, 18 g de agua y -
186 g (1 mol) de cloruro de triclorometilsulfenilo son
calentados bajo agitación fuerte a 40-45°C. Al cabo
de 60 a 90 minutos han sido disociados casi 2 moles
20. de HCl y el desarrollo de HCl decrece. Se separan -
las dos capas de la masa de reacción en el embudo se-
parador. La fase ligera constituye el cloruro de -
clorocarbonilsulfeno en bruto que posee un elevado -
grado de pureza. Se lo puede purificar ulteriormen-

340819

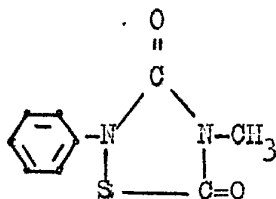


te por destilación.

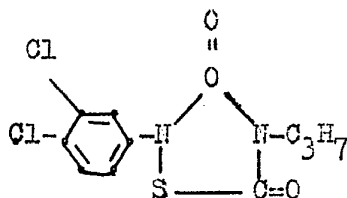
P.e. = 98°C / 760 Torr. n_D^{20} : 1 m. 5158

En la misma forma arriba indicada,

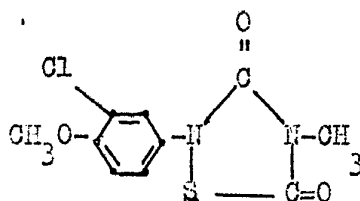
pueden prepararse los siguientes compuestos:



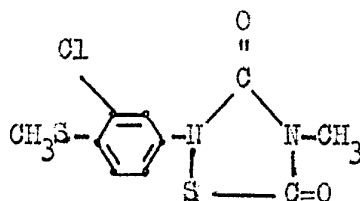
P.f. 106 - 107°



Accite



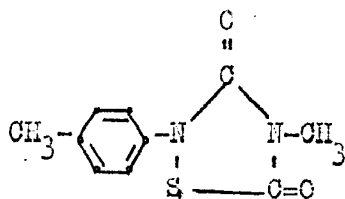
P.f. 179 - 180°



P.f. 188 - 190°

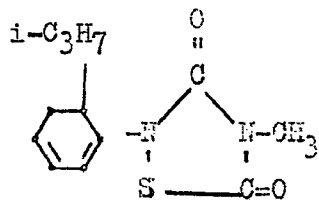
En la misma forma arriba indicada,

pueden prepararse también los siguientes compuestos:

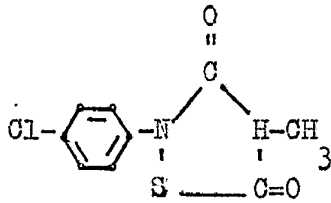


P.f. 102 - 103°

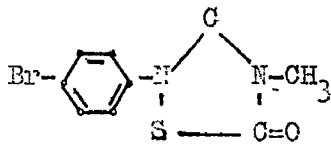
340819



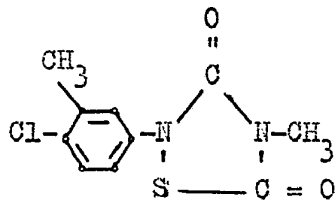
Accite



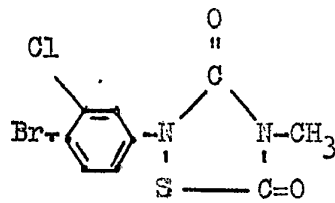
P.f. 114 - 115°



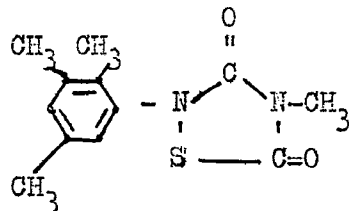
P.f. 148 - 150°



P.f. 98°



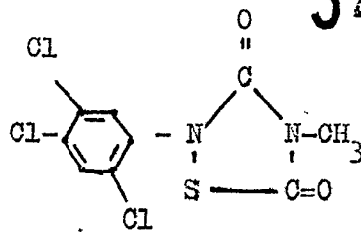
P.f. 184-185°



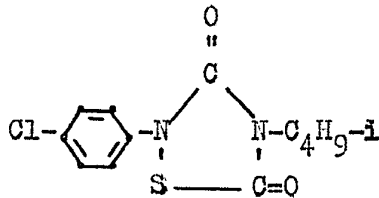
P.f. 84-85°

340819

22 M

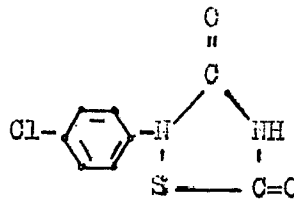


P.f. 204-205º



Aceite

Ejemplo 2



5. 25,5 g de 1-(4-clorofenil)-úrea - (0,15 moles) se suspenden en 300 cm³ de clorobenceno y se calientan con reflujo conjuntamente con 21 g de cloruro de clorocarbonilsulfeno (10% de exceso) hasta la terminación del desarrollo de cloruro de hidrógeno (aproximadamente 4 horas). Entonces se enfría, se separó la parte disuelta por filtración y se concentra en el vacío el filtrado. Se agita el residuo con metanol caliente, se recoge por succión el producto no disuelto y se lava con metanol. Se obtienen -
10. 8 g de 2-(4-clorofenil)-4 H-3,5-dioxo-1,2,4-tiamidazolidina, P.f. 247-250ºC (descomposición).

340819

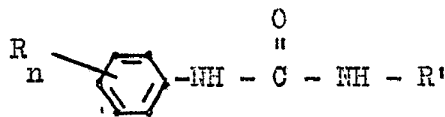


N O T A

22

5. 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 con fecha 23 de mayo de 1.966,
10. bajo el número 49 254 IVd/12 p, acogiéndose por 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 sobre:
15. "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TIAMIDAZOLIDINAS DE EFECTO HERBICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

- 19.- Procedimiento para la preparación de tiamidazolidinas de efecto herbicida, caracterizado porque derivados de úrea de fórmula
- 20.



- en la que R representa un radical alquilo, alcoxi, alquilmercapto, cada uno con 1 a 3 átomos de carbono, y/o un átomo de halógeno, R₁ representa hidrógeno, o un resto alifático con 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente substituído por halógeno, y n significa -
- 25.

340819



uno de los números 0 a 3, se hacen reaccionar con cloruro de clorocarbonilsulfen, eventualmente en presencia de un disolvente.

5. 2ª.- Procedimiento para la preparación de tiainimidazolidinas de efecto herbicida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas, escritas amáquina por una sola cara.

22 MAY. 1967

Madrid,

FABRICAS BAYER

ALQUILERES BELISCIATT,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY

p. Firmado: F. Hernández Ruiz