

5498511

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 509-S<sup>m</sup>



## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de tiamidazolidinas  
de efectos herbicidas"

-----

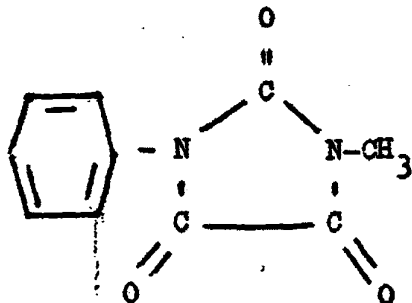
*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

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

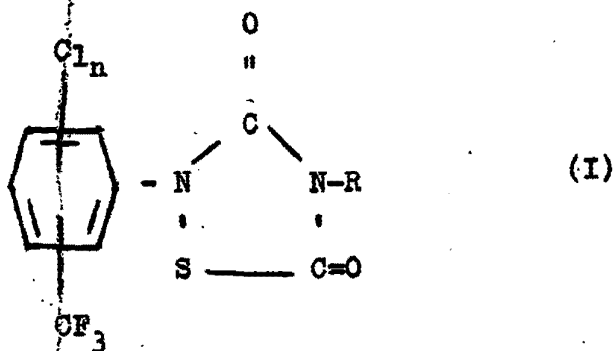
Ya se ha dado a conocer que imidazolidinas;  
5. tales como la imidazolidina de la fórmula

27 ENE. 1966



pueden ser empleadas como sustancias activas herbicidas (compárese: Patente norte-americana número 2.895.817).

5. Se ha encontrado que las nuevas tiainimidazolidinas de la fórmula general



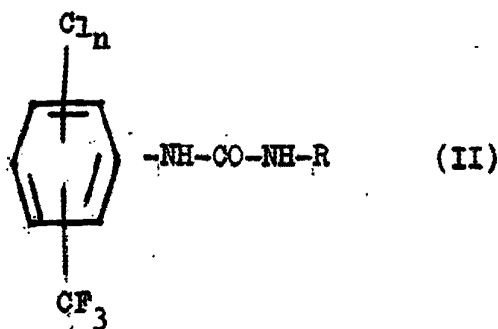
10. en la cual R representa un miembro del grupo consistente en un resto de hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de carbono y un resto de hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de carbono substituído por un halógeno, y  $n$  significa uno de los números 0 y 1, tienen fuertes propiedades herbicidas, particularmente propiedades herbicidas selectivas.

Además, se ha encontrado que se obtienen las tiainimidazolidinas de la fórmula (I) de tal ma-

27 ENE.



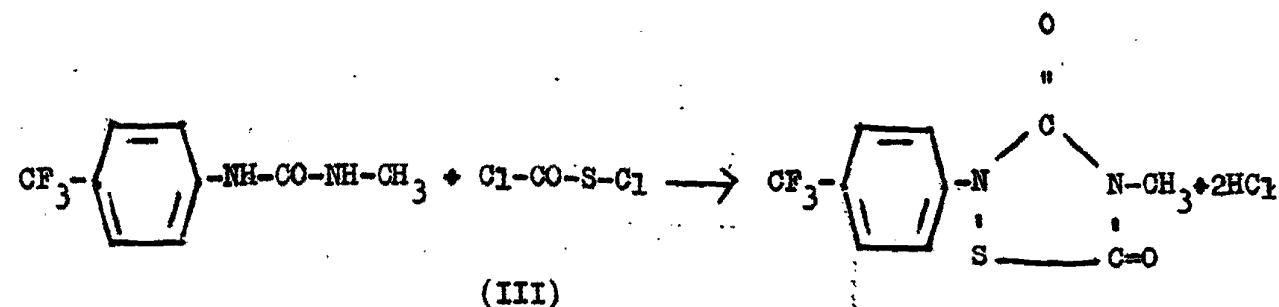
nera que derivados de úrea de la fórmula



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

10. Las tiimidazolidinas preparables según el invento, muestran sorprendentemente una mayor eficacia herbicida, particularmente una mayor eficacia herbicida selectiva, que las imidazolidinas conocidas del estado de la técnica que constituyen las sustancias activas químicamente más parientes de igual acción. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

15. Aplicándose cloruro de ácido clorocarbonilsulfénico y 1-(4-trifluormetil-fenil)-3-metilúrea como sustancias de partida, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Los derivados de úrea a aplicar para la reacción según el invento están terminantemente identificados por la fórmula (II) arriba indicada. En la fórmula, R representa preferiblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo, y alqueniilo con 2 a 4 átomos de carbono, tal como alilo. Los restos están substituidos preferiblemente por cloro o bromo.

5. 10. Como ejemplos de las úreas aplicables según el invento, sean mencionados en detalle los siguientes:

1-(4-trifluormetil-fenil)-3-metilúrea

1-(4-trifluormetil-fenil)-3-etilúrea

15. 1-(4-trifluormetil-fenil)-3-isopropilúrea

1-(3-trifluormetil-fenil)-3-metilúrea

1-(3-trifluormetil-fenil)-3-n-propilúrea

1-(3-cloro-4-trifluormetil-fenil)-3-metilúrea

1-(3-cloro-4-trifluormetil-fenil)-3-(2-bromo-etil)-

20. úrea

1-(3-cloro-4-trifluormetil-fenil)-n-butilúrea



27 ENE 1968

1-(2-cloro-4-trifluormetil-fenil)-3-metilúrea

1-(2-cloro-4-trifluormetil-fenil)-3-isobutilúrea.

- Se lleva a cabo la reacción preferiblemente en presencia de un diluyente. Trabajándose con disolventes, encuentran aplicación preferiblemente tales que no reaccionan o reaccionan tan solo lentamente con cloruro de ácido clorocarbonilsulfénico. Como tales disolventes sean mencionados, a título de ejemplo, los siguientes: hidrocarburos, tales como nafta, hexano, benceno, tolueno; hidrocarburos clorados, tales como cloruro de metileno, dicloroetano, cloróformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, diclorobenceno; éteres, tales como tetrahidrofurano, éter dibutílico; ésteres, tales como acetato etílico; además, cualesquiera mezclas de los precitados disolventes.
- 5.
- 10.
- 15.

La temperatura de reacción puede variar dentro de límites amplios. Por lo general, se trabaja entre 20° y 150°C, preferiblemente entre 50° y 80°C.

- 20.
- 25.
- Por lo general, los componentes de reacción son aplicados en relaciones cuantitativas aproximadamente equimolares. Se puede llevar a cabo la reacción, por ejemplo de tal manera que a una temperatura de 60-80°C a la solución o suspensión de la úrea se agrega gota a gota cloruro de ácido clorocarbonilsulfénico y se mantiene la mezcla de reacción a dicha temperatura hasta la terminación de la disociación de ácido clorhídrico gaseoso.

- 30.
- Una vez terminada la reacción, se concentra por evaporación en el vacío. Se agita con metanol ca-



liente el residuo que en la mayoría de los casos es cristalino, y se aísla la substancia sólida por filtración. Así se obtiene la tiamidazolidina en forma pura.

5. Las 3,5-dioxo-1,2,4-tiamidazolidinas preparables según el invento, muestran fuertes propiedades herbicidas. Por ello, pueden ser aplicadas para la destrucción de plantas. En vista de que su eficacia herbicida es muy diferente contra distintas plantas, las mismas pueden ser aplicadas también como herbicidas selectivas.
10. Las mismas pueden ser aplicadas para combatir malezas en cultivos agrícolas, tales como cultivos de trigo, avena, maíz, algodón. Como malezas en el sentido más amplio entran en consideración las plantas que crecen en cultivos o lugares donde no son deseadas. Son particularmente bien combatibles: Sinapis, Galinsoga, Stellaria, Urtica, Matricaria, Daucus, Pastinaca, Echinochloa.
15. Las substancias activas según el invento pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las substancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos y/o substancias de vehículo sólidas, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, es decir, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, se pueden emplear también
- 20.
- 25.
- 30.



por ejemplo, disolventes orgánicos <sup>2 y 3</sup> como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente:

- 5. hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua; como
- 10. sustancias de vehículo sólidas: polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco y creta; y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos; como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo, lignina, lejías de desecho de sulfito, metilcelulosa.

20. Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas herbicidas conocidas, tales como ácidos fenoxicarboxílicos, fenoles nitrados, úreas, uraciles, triazoles, triazinas y carbamatos.

25.

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.

30. Las sustancias activas pueden ser apli-

5: cadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las preparaciones de uso hechas de las mismas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo por riego, rociada, vaporización, distribución o espolvoreo.

10: Las sustancias activas pueden ser aplicadas según el procedimiento de tratamiento de pre-germinación; sin embargo, son particularmente eficaces, si se las aplican según el procedimiento de tratamiento de post-germinación.

15: Las concentraciones de las sustancias activas pueden variar dentro de límites amplios, Las mismas son dependientes de las condiciones atmosféricas, de la finalidad, así como de las plantas a combatir, respectivamente de las plantas a proteger.

20: Si se emplean las sustancias activas como herbicida total, el contenido de la sustancia activa en la preparación de uso está, por lo general, entre un 0,1% y un 2% en peso, preferiblemente entre un 0,2% y un 0,8% en peso. Si se las aplican como herbicidas selectivas, el contenido de sustancia activa está, por lo general, entre un 0,01% y un 0,2% en peso, preferiblemente entre un 0,03% y un 0,1% en peso.

25: Ejemplo A -

Ensayo post-germinación:

disolvente: 5 partes en peso de acetona

emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

30: Para la obtención de una preparación apro-



piada de substancia activa, se mezcla <sup>20 g ENF 1968</sup> parte en peso de substancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y subsiguientemente se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

5.

La preparación de substancia activa es rociada sobre plantas de ensayo de una altura de aproximadamente 5 a 15 cm hasta que se encuentren justamente en un estado húmedo de rocío. Al cabo de 3 semanas se determina el grado del daño sufrido por las plantas y se lo clasifica con las notas de 0 a 5 que tienen los siguientes significados:

10.

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

15.

20.

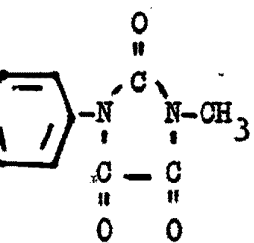
Las substancias activas, sus concentraciones y los resultados aparecen en la siguiente tabla:



T A B L A

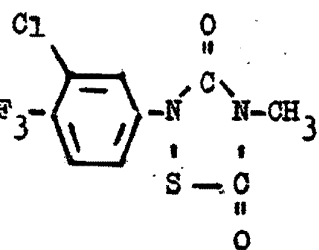
Ensayo post-germinación

substancia activa	concentra- ción de la subs.act. en %	Echi- no- chloa	Cheno- po- dium	Si- na- pis	Ga- lin- so- ga	Stej- laría	Urti- ca	Matri- caria	al- go- nón	Za- na- ho- ria
-------------------	---	-----------------------	-----------------------	-------------------	--------------------------	----------------	-------------	-----------------	-------------------	--------------------------

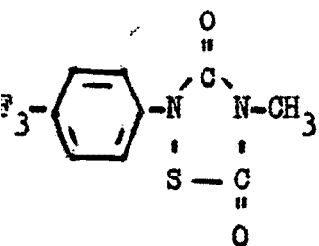


(conocido)

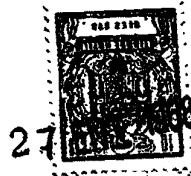
0,1	4-5	3	5	4-5	5	5	4	1	4
0,05	3	2	5	2	4-5	2	3	0	2



0,1	5	5	5	5	5	5	5	4	5
0,05	5	5	5	5	5	5	5	3	5



0,1	4-5	5	5	5	5	5	4	1	1
0,05	3	5	4-5	5	5	3-4	3	0	0



Ejemplo B -

Ensayo pre-germinación:

disolvente: 5 partes en peso de acetona

emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-  
éter.

5.

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

10.

Semillas de las plantas de ensayo son sembradas en una tierra normal y al cabo de 24 horas son regadas con la preparación de sustancia activa, manteniéndose la cantidad de agua por unidad de superficie convenientemente constante. La concentración de la sustancia activa en la preparación no es de importancia, decisiva es tan solo la cantidad de la sustancia activa aplicada por unidad de superficie. Al cabo de 3 semanas se determina el grado del daño sufrido por las plantas de ensayo y se lo clasifica con las notas de 0 a 5 que tienen los siguientes significados:

15.

20.

0 ningún efecto

25.

1 leves daños o retraso del crecimiento

2 marcados daños o represión del crecimiento

3 graves daños y desarrollo tan solo deficiente

o crecimiento de tan solo un 50% de las plantas

4 plantas parcialmente destruidas después de la

30.

germinación o crecimiento de tan solo un 25% de



las plantas.

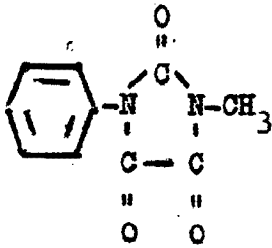
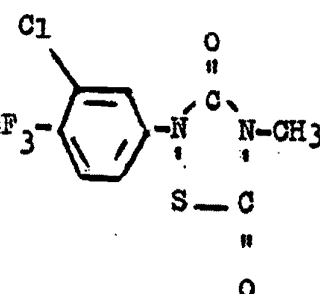
5 plantas totalmente muertas o no crecidas.

Las sustancias activas, las cantidades aplicadas y los resultados aparecen en la siguiente tabla:

5.

T A B L A

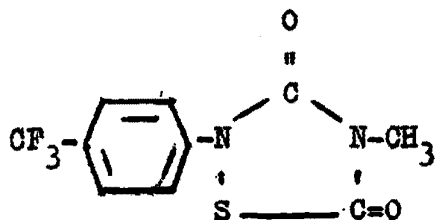
Ensayo pre-germinación

Substancia activa	cantidad de subst.act. kg/ha.	Chenopodium	Sinapis	avena	trigo
	10	4-5	5	4	4
	5	4-5	5	3	3
	2,5	2	5	2	1
(conocido)					
	10	5	5	2	1
	5	5	5	1	0
	2,5	5	4	0	0



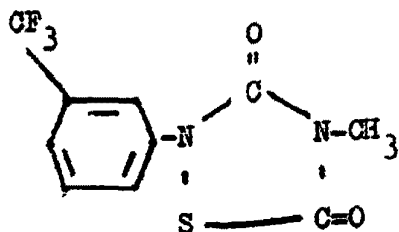
27 ENE. 1966

Ejemplo 1 -



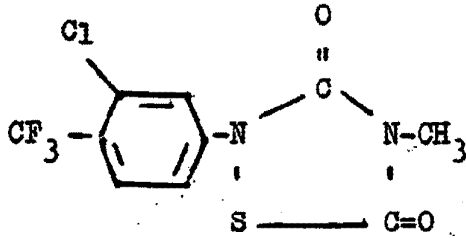
22 g de 1-(4-trifluormetil-fenil)-3-metilú  
 rea (0,1 mol) son suspendidos en 200 cm<sup>3</sup> de benzol.  
 A la suspensión se agregan gota a gota 14 g de cloruro  
 de ácido clorocarbonilsulfénico (un 10% de exceso) y  
 se calienta la mezcla a la temperatura de ebullición  
 hasta la terminación del desarrollo de ácido clor-  
 hídrico gaseoso (aproximadamente 7 horas). Subs-  
 guientemente se concentra por evaporación en el vacío  
 y se recrystaliza el residuo en metanol. Se obtienen  
 16 g (un 58% de la teoría) de 2-(4-trifluormetil-fe-  
 nil)-4-metil-3,5-dioxo-1,2,4-tiaimidazolidina,  
 P.f. = 154°C.

En forma análoga se preparan los siguien-  
 tes compuestos

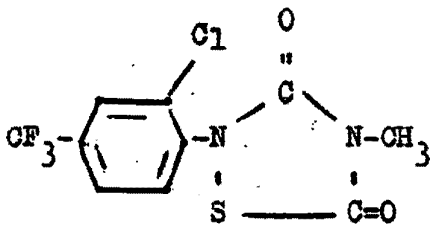


P.f.: 149°C.

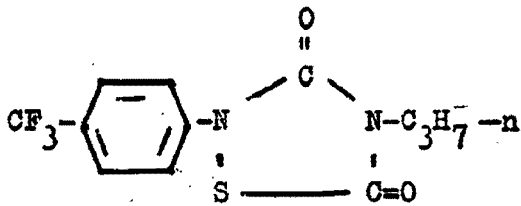
15.



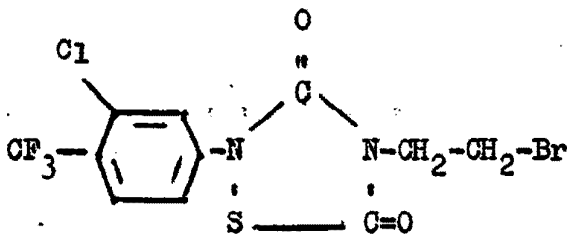
P.f. 109-110°C.



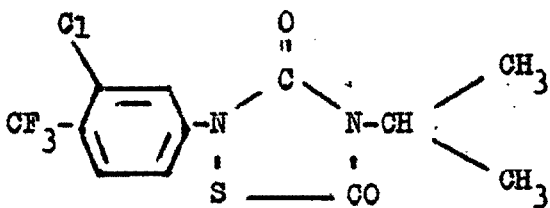
P.f. 138-139°C.



P.f. 116-118°C.



aceite



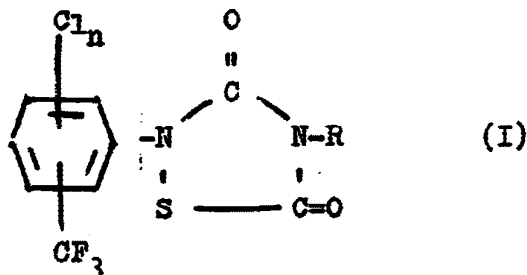
P.f. 103°C



N O T A

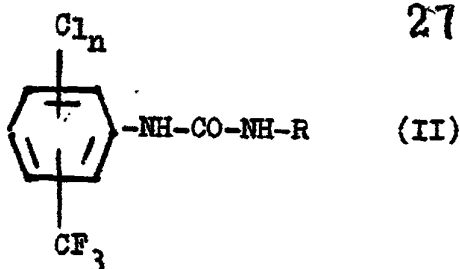
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 51 360 IVd/12 p de 27 de enero de 1967 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 PREPARACION DE TIAIMIDAZOLIDINAS DE EFECTOS HERBICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª - Procedimiento para la preparación de tiamidazolidinas de efectos herbicidas, de fórmula general



20. en la que R representa un resto alifático con 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente, substituído por un halógeno, y n significa el número 0 ó 1, caracterizado porque derivados de úrea de fórmula general:

27 ENE.



en la que R y n tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con cloruro de ácido clorocarbonilsulfénico, eventualmente en presencia de un disolvente orgánico inerte, a temperaturas comprendidas entre 20 y 150°C, preferentemente entre 50 y 80°C.

5.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como disolventes orgánicos se emplean benceno, tolueno o xileno.

10.

3ª - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un aceptor de ácido.

15.

4ª - Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque como aceptor de ácido se emplea hidróxido sódico o potásico, carbonato sódico o potásico.

20.

5ª - Procedimiento para la preparación de tiainimidazolidinas de efectos herbicidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

-17-

27 ENE 1908



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

Madrid,

27 ENE 1908

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

SONEZ ACEBO Y MOYER  
Firmado: F. Hernández Ruiz