

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 FECHA DE PRESENTACION	

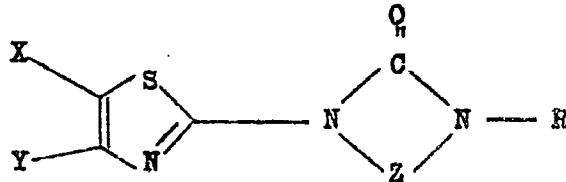
PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
55662/73	30 de noviembre de 1973	INGLATERRA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVULGATORIA
	C07D // A01N	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE TIAZOL		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra		
77 INVENTOR (ES)		
78 TITULAR (ES)		
79 REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

POOR  
QUALITY

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar derivados de tiazol, con propiedades herbicidas.

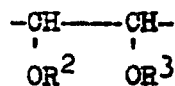
De acuerdo con el presente invento se proporcionan derivados del tiazol herbicidas de la fórmula:



10 en donde X representa un átomo de cloro, bromo, fluor o yodo; Y representa un átomo de hidrógeno o un radical alifático inferior; R representa un radical alifático inferior; y Z representa un grupo divalente que tiene la fórmula:



en donde R<sup>1</sup> representa un radical hidrocarbilo inferior opcionalmente sustituido, o un grupo divalente que tiene la fórmula:



25 en donde R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno, un radical acilo, o un radical hidrocarbilo inferior opcionalmente sustituido. Mediante la expresión radical acilo quiere significarse un radical acilo carboxílico, por ejemplo, un radical alcancilo con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, el radical acetilo.

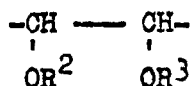
30 Cuando Y es un radical alifático puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, el grupo metilo. El grupo R es preferentemente un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, el grupo metilo.

Mediante la expresión radical hidrocarbilo inferior

5 quiere significarse la inclusión de tanto radicales alifáticos cuanto alicíclicos, por ejemplo, radicales alquilo, cicloalquilo, alquenilo y cicloalquenilo. El tamaño del grupo R<sup>1</sup> no es demasiado crítico y pueden utilizarse grupos hidrocarbilo de hasta 12 átomos de carbono o aún más. Como ejemplo de los grupos hidrocarbilo inferior pueden citarse los siguientes radicales: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, alilo, butilo, amilo, hexilo, octilo, decilo, ciclohexilo, 2-metil ciclohexilo, 3-metilciclohexilo y 4-metilciclohexilo.

10 Ejemplos de sustituyentes que pueden hallarse presente en el radical hidrocarbilo inferior incluyen al hidroxilo; alcóxilo, por ejemplo, alcóxilo con 1 a 4 átomos de carbono; carboxilo; alcóxicarbonilo, por ejemplo, grupos alcóxicarbonilo conteniendo entre 2 y 5 átomos de carbono, tales como metoxycarbonilo y butoxycarbonilo; halógeno, por ejemplo, bromo, cloro y yodo; y fenilo, por ejemplo, fenilo insustituído.

15 Cuando el grupo Z es un grupo divalente que tiene la fórmula:

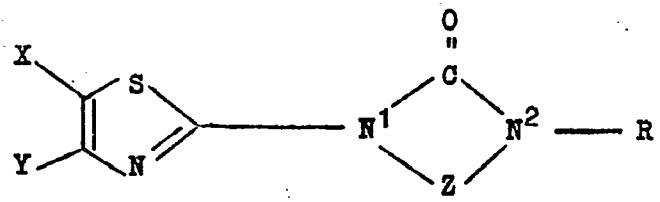


25 R<sup>2</sup> es preferentemente un átomo de hidrógeno y R<sup>3</sup> un radical alquilo o alquenilo con 1 a 6 átomos de carbono opcionalmente sustituido por un grupo hidroxilo; un grupo alcóxilo, por ejemplo, un grupo alcóxilo con 1 a 4 átomos de carbono; o un átomo de halógeno por ejemplo, cloro, bromo o yodo.

Ejemplos particulares de compuestos conforme al invento se encuentran indicados en la tabla I siguiente.

---

T A B L A I



Compues to No.	X	Y	N <sup>1</sup> -Z-N <sup>2</sup>	R	Punto de Fusión °C
1	Br	CH <sub>3</sub>	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	140
2	Cl	CH <sub>3</sub>	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	123 - 124
3	Cl	CH <sub>3</sub>	N <sup>1</sup> -CH(OH)-CH(OH)-N <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	156 - 157
4	Br	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	113 - 114
5	Br	H	N <sup>1</sup> -CH(OH)-CH(OH)-N <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	159 - 160
6	Cl	CH <sub>3</sub>	N <sup>1</sup> -CH(OH)-CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-N <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	82
7	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	116 - 117
8	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH(OH)-CH(OH)-N <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	163
9	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH(OH)-CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-N <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	97 - 98, 2

5

10

15

20

25

30

TABLA I (Continuación)

Compuesto No.	X	Y	N <sup>1</sup> -Z-N <sup>2</sup>	R	Punto de Fusión °C
5 10	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{-CH} \text{ --- } \text{CH} \text{- N}^2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{OH} \qquad \text{OCH}_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	109 - 110
11	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{-CH} \text{ --- } \text{CH} \text{- N}^2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{OH} \qquad \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	89 - 90
10 12	Br	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{-N}^2 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	59 - 60
13	Br	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{-N}^2 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	82 - 83
15 14	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{-N}^2 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	68
15 15	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{-N}^2 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	68 - 69
20 16	Br	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{-N}^2 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	84 - 85
17	Br	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{-N}^2 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	95 - 96
25 18	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{-N}^2 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	61 - 62
30 19	Br	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{-N}^2 \\   \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	83

TABLA I (Continuación)



Compuesto No.	X	Y	N <sup>1</sup> -Z-N <sup>2</sup>	R	Punto de Fusión °C
5 20	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	79 - 80
10 21	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH <sub>2</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	88 - 89
15 22	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	36 - 37
20 23	Cl	H	N <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -N <sup>1</sup> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80 - 81
25 24	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH — CH - N <sup>2</sup> OH      OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70
30 25 26	Cl	H	N <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>	165
27	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH — CH - N <sup>2</sup> OC      OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	78 - 79
28	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> OH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	59 - 60
29 30	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> 	CH <sub>3</sub>	124,3-126

TABLA I (Continuación)

Compues to No.	X	Y	N <sup>1</sup> -Z-N <sup>2</sup>	R	Punto de Fusión °C
5 29	Br	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1-\text{CH} \text{ --- } \text{CH} - \text{N}^2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{OH} \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	105
30	Br	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1-\text{CH} \text{ --- } \text{CH} - \text{N}^2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{OH} \qquad \text{OCH}_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	124
10 31	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1-\text{CH} \text{ --- } \text{CH} - \text{N}^2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{OH} \qquad \text{OC}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	180
32	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{N}^2 \\   \\ \text{CH}_2\text{COCH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	104
15 33	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1-\text{CH} \text{ --- } \text{CH} - \text{N}^2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{OH} \qquad \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	85 - 86
34	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{N}^2 \\   \\ \text{CH}_2\text{Ph} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	133 - 134
20 35	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{N}^2 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	65
36	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{N}^2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	133 - 134
25 37	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{N}^2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	89 - 90
30					

TABLA I (Continuación)

Compuesto No.	X	Y	N <sup>1</sup> -Z-N <sup>2</sup>	R	Punto de Fusión °C
38	Cl	H	N <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> N <sup>2</sup> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub>	36 - 37
39	Br	H	N <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> N <sup>2</sup> 	CH <sub>3</sub>	117 - 118
40	Cl	H	N <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> N <sup>2</sup> CH <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	CH <sub>3</sub>	73 - 74
41	Br	H	N <sup>1</sup> -CH(OH) - CH(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) - N <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	73 - 74
42	Br	H	N <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> N <sup>2</sup> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	119 - 120
43	Br	H	N <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> N <sup>2</sup> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	70 - 72
44	Br	H	N <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> N <sup>2</sup> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	76
45	Br	H	N <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> N <sup>2</sup> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	aceite

5

10

15

20

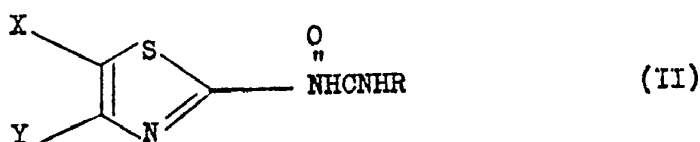
25

30

TABLA I (Continuación)

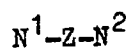
Compuesto No.	X	Y	N <sup>1</sup> -Z-N <sup>2</sup>	R	Punto de Fusión °C
46	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1-\text{CH} - \text{CH} - \text{N}^2 \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	100 - 101
47	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{N}^1\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{N}^2 \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	116 - 118
48	Cl	H	$\begin{array}{c} -\text{N}^1\text{CH} \quad \text{CHN}^2- \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3\text{CO} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	88 - 89

Esta invención provee un procedimiento para obtener derivados de tiazol tal como definidos anteriormente. Los derivados pueden convenientemente ser preparados según esta invención mediante reacción de una tiazolil urea de la fórmula (II):

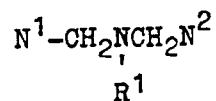


con un agente de condensación apropiado, para proporcionar el grupo divalente Z de los compuestos del invento.

Aquellos compuestos en donde el grupo

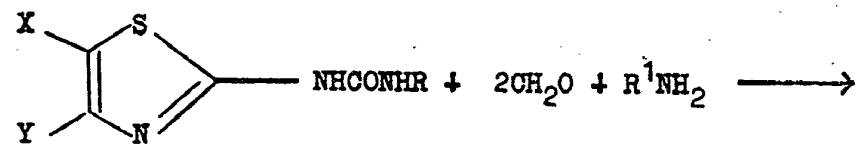


está constituido por el grupo

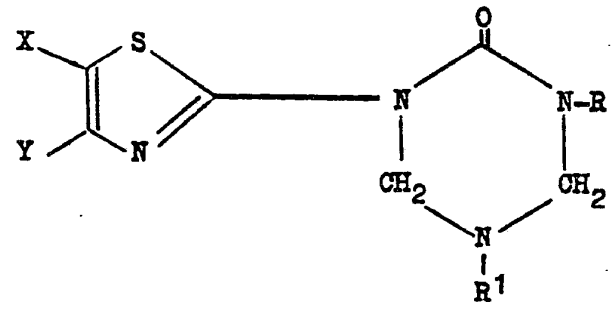


puede ser preparado por reacción de la tiazolil urea de la fórmula (II) con formaldehído o un precursor de formaldehído, una amina de la fórmula  $R^1NH_2$ , tal como se muestra en el siguiente esquema:

5



10



15

Por precursor de formaldehído queremos significar una sustancia que libera formaldehído bajo las condiciones de la reacción, por ejemplo, trioxano. La reacción es llevada a la práctica convenientemente en un diluyente o solvente que resulte inerte hacia los reactivos. La selección de un solvente adecuado se halla dentro de la competencia de quienes tengan habilidad común en química, pero a modo de ejemplo debe señalarse que resulta comúnmente conveniente la dimetilformamida. Las cantidades relativas de los reactivos utilizados puede hallarse de acuerdo con las proporciones moleculares indicadas en el esquema de reacción anteriormente expuesto.

20

25

La cantidad de formaldehído y amina utilizada puede, si así se lo desea, hallarse en un ligero exceso sobre la cantidad teórica indicada por dicho esquema, pero no se obtiene ninguna ventaja utilizando un gran exceso del reactivo de formaldehído.

30

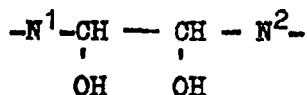
da o amina.

La reacción puede conducirse a temperatura ambiente si así se lo desea, pero es convenientemente acelerada por calentamiento. En general, pueden utilizarse temperaturas comprendidas entre 0°C y 100°C, en tanto que se prefiere una temperatura de 50°C a 70°C.

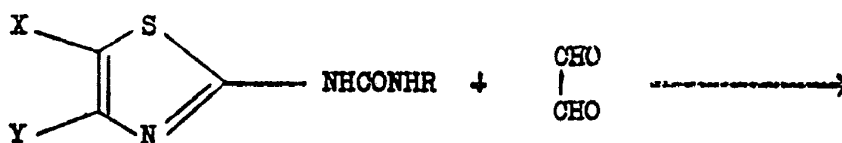
Los compuestos en donde el grupo



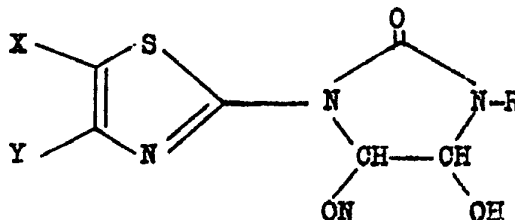
está constituido por el grupo



pueden ser preparados por condensación de las tiazolil áreas de la anterior fórmula (II) con glicoxal o un precursor de glicoxal en un diluyente o solvente inerte conforme al siguiente esquema:



(II)

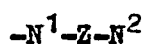


(III)

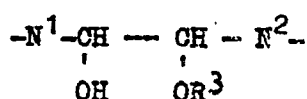
Los solventes o diluyentes adecuados pueden ser fácilmente determinados por aquellos conocedores de la química. Por vía de

ejemplo, no obstante, puede mencionarse que ha sido encontrado conveniente disolver a la tiazolil urea en dimetilformamida y agregar el glioxal a los mismos bajo la forma de una solución acuosa. La reacción puede ser generalmente llevada a cabo a temperaturas comprendidas entre 0°C y 100°C. Por conveniencia se prefiere generalmente acelerar la reacción calentando a una temperatura superior al ambiente, por ejemplo, calentando entre 50°C a 70°C. Preferentemente, los reactivos se utilizan en la proporción de una cantidad molar de glioxal por una cantidad molar de tiazolil urea, pero puede utilizarse un pequeño exceso de glioxal si así se lo desea. El producto puede ser aislado y purificado por métodos convencionales; por ejemplo, la mezcla de reacción puede ser vertida en un exceso de agua para precipitar el producto, el cual puede entonces ser recogido y recristalizado.

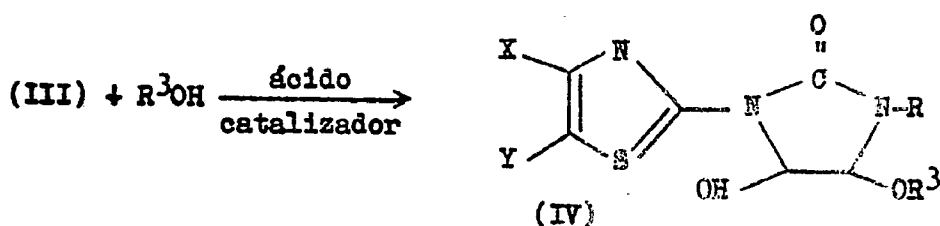
Los compuestos en donde el grupo



está constituido por el grupo

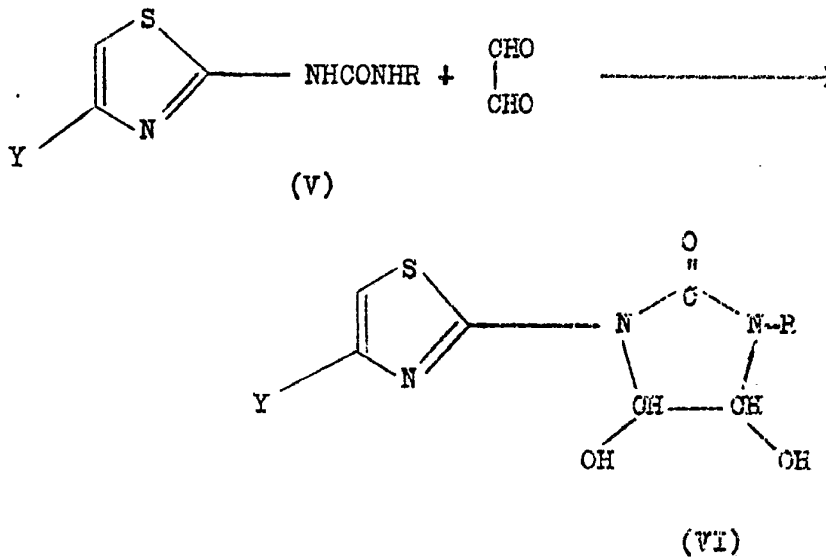


pueden ser preparados por reacción del correspondiente compuesto dihidroxí (III) con un alcohol alifático en la presencia de un catalizador ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, tal como se muestra en el siguiente esquema:

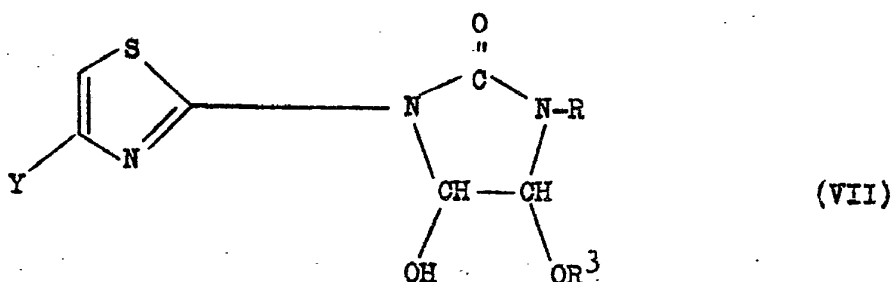


La reacción se realiza preferentemente en un diluyente o solvente para los reactivos. Convenientemente, el diluyente o solvente puede comprender un exceso del alcohol alifático. Al final del periodo de reacción, el producto puede ser aislado por métodos convencionales.

Conforme a una preparación alternativa de los compuestos (III) y (IV), el sustituyente halógeno X es introducido en la última etapa de la preparación. De tal manera, una tiazolil urea (V) es condensada con glicoxal de la manera que se muestra en el siguiente esquema:



Los compuestos dihidroxilo (VI) pueden ser entonces tratados con un agente de halogenación para obtener los compuestos (III) conforme al invento, o pueden ser convertidos en los derivados (VII) por tratamiento con un alcohol alifático y un catalizador ácido de la manera anteriormente descrita.



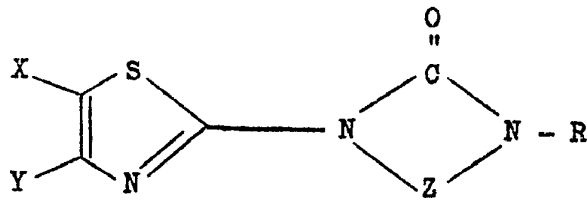
10 Tales derivados (VII) pueden ser entonces tratados con un agente de halogenación para obtener los compuestos (IV) conforme al invento.

15 Los métodos para halogenar tiazoles son bien conocidos; incluyen, por ejemplo, tratar un tiazol con cloro; cloruro de sulfurilo; bromo; bromo y ácido hidrobromico; monocloruro de yodo; o un yoduro de metal alcalino con un yodato de metal alcalino, en la presencia de un diluyente o solvente que comprende agua o un solvente orgánico inerte, y en la presencia de un ácido, si así se lo desea.

20 Los compuestos en donde  $R^2$  o  $R^3$  es un grupo acilo, pueden ser preparados tratando al correspondiente compuesto en donde  $R^2$  o  $R^3$  es hidrógeno con un agente acilante, por métodos convencionales. Ejemplos de agentes acilantes incluyen a los cloruros y anhídridos del ácido carboxílico. Los compuestos en donde  $R^2$  es un grupo acilo en tanto que  $R^3$  es un grupo alifático inferior, por ejemplo, pueden ser preparados por acilación de los compuestos de la fórmula (IV) anteriores.

25 De acuerdo con otro aspecto, el invento proporciona un método para inhibir el crecimiento de plantas indeseadas, y que comprende aplicar a las plantas, o al medio donde crecen las plantas, una cantidad herbicidamente efectiva de un derivado de tiazol, de la fórmula:

30



5

en donde X, Y, Z y R tienen los significados anteriormente expresados.

10

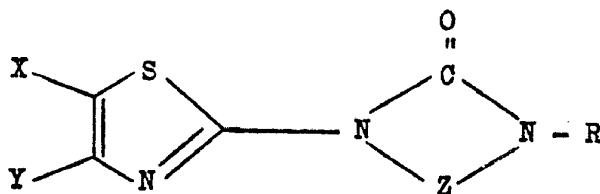
La cantidad de derivado de tiazol aplicada en el proceso del invento dependerá de factores tales como la identidad del compuesto particular que se elija para su utilización, así como también de la especie de maleza cuyo crecimiento debe ser inhibido, pero en general una cantidad comprendida entre 0,5 y 10 kilogramos por hectárea resulta adecuada.

15

20

Las plantas de algodón, maní, girasol, legumbres y cereales son relativamente menos susceptibles al efecto herbicida de los derivados de tiazol del presente invento, y mediante la elección de un régimen adecuado de aplicación, los derivados de tiazol pueden ser utilizados para inhibir el crecimiento de malezas en estas plantaciones sin causar un daño sustancial a las mismas. En otro aspecto, por lo tanto, el invento proporciona un proceso para inhibir el crecimiento de malezas en una plantación de cereal, legumbres, algodón, maní o girasol, que comprende de aplicar al área de la plantación un derivado de tiazol de la fórmula:

25



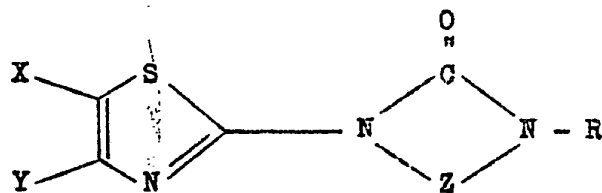
30

en donde X, Y y Z tienen los significados anteriormente defini-

5 dos, en una cantidad suficiente para inhibir el crecimiento de malezas pero insuficiente para dañar sustancialmente a la plantación. El régimen de aplicación de los derivados de tiazol dependerá de factores tales como la identidad de la especie de maleza cuyo crecimiento debe ser controlado y en el derivado de tiazol particularmente elegido para utilizarse, pero en general una cantidad comprendida entre 0,5 a 10 kilogramos por hectárea resulta comúnmente adecuada, en tanto que se prefiere una cantidad de 1 a 5 kilogramos por hectárea.

10 El término cereales incluye, por ejemplo, maíz, trigo, cebada, avena, sorgo y arroz. El término legumbre incluye, por ejemplo, legumbres de semillas grandes tales como guisantes y soya.

15 Los derivados de tiazol se aplican preferentemente mezclados con un portador que comprende un diluyente sólido o líquido. Por lo tanto, conforme a otro aspecto del invento, se proporciona una composición herbicida que comprende un derivado de tiazol de la fórmula:



25 en la cual X, Y, Z y R tienen los significados anteriormente expresados, mezclado con un portador que comprende un diluyente sólido o líquido. Preferentemente la composición también comprende un agente tensioactivo.

30 Las composiciones sólidas del invento pueden hallarse, bajo la forma, de por ejemplo un polvo para espolvorear o pueden tener la forma de gránulos. Los diluyentes sólidos apro

piados incluyen, por ejemplo, caolín, bentonita, kiasselguhr, dolomita, calcio, carbonato, talco, magnesia pulverizada y tierra de Fuller.

5 Las composiciones sólidas pueden también hallarse bajo la forma de polvos dispersables o granos comprendiendo además del ingrediente activo, un agente tensioactivo que facilite la dispersión del polvo o grano en líquidos. Tales polvos o granos pueden incluir materiales de relleno, agentes de suspensión y similares.

10 Las composiciones líquidas incluyen soluciones acuosas, dispersiones y emulsiones que contienen al ingrediente activo, preferentemente en la presencia de uno o más agentes tensioactivos. Líquidos orgánicos o el agua pueden ser utilizados para preparar soluciones, dispersiones o emulsiones del ingrediente activo. Las composiciones líquidas del invento pueden también contener uno o más inhibidores de corrosión, por ejemplo, bromuro de lauril isoquinolinio.

20 Los agentes tensioactivos pueden ser del tipo catiónico, aniónico o no-iónico. Los agentes adecuados del tipo catiónico incluyen, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo bromuro de cetiltrimetilamonio. Los agentes apropiados del tipo aniónico, incluyen, por ejemplo, jabones, sales de monoésteres alifáticos del ácido sulfúrico, por ejemplo sulfato de lauril sodio y sales de compuestos aromáticos sulfonados por ejemplo, sulfonato de dodecibenceno, lignosulfonato de sodio, calcio y de amonio, sulfonato de butilnaftaleno, y una mezcla de las sales sódicas del ácido diisopropil- y trisopropil-naftalenosulfónico. Los agentes apropiados del tipo no-iónico incluyen, por ejemplo, los productos de condensación del óxido de etileno con alcoholes grasos tales como alcohol oleílico y alco-

25

30

hol cetílico o con alquiflenoles tales como octilfenol, nonilfenol y octilcresol. Otros agentes no-iónicos son los ésteres parciales derivados de los ácidos grasos de cadena larga y anhídridos de hexitol, por ejemplo, monolaurato de sorbitol; los productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno y lecitinas.

Las composiciones que deben utilizarse bajo la forma de soluciones acuosas, dispersiones o emulsiones se proveen generalmente bajo la forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del ingrediente activo, siendo el concentrado diluido con agua antes de utilizarse. Estos concentrados deben normalmente soportar un almacenamiento durante prolongados períodos de tiempo y al cabo de tal almacenamiento ser capaces de dilución con agua, a fin de formar preparaciones acuosas que permanezcan homogéneas por un tiempo suficiente como para permitir su aplicación mediante un equipo de aspersión convencional. En general, los concentrados pueden convenientemente contener entre 10 % y 85 %, y preferentemente entre 25 % y 60 % ponderal del ingrediente activo. Un concentrado particularmente preferido comprende una solución de un derivado de tiazol tal como definido anteriormente, en un solvente orgánico que contiene un agente tensactivo. Cuando se requiere para utilizarlo, el concentrado puede ser fácilmente dispersado en agua mediante agitación para proveer una emulsión diluida apropiada para aspersión. Las preparaciones diluidas listas para su uso pueden contener cantidades variables del ingrediente activo, dependiendo del propósito para el cual deban ser utilizadas; no obstante, las preparaciones diluidas apropiadas para diversos usos contienen entre 0,01% y 10,0 % y preferentemente entre 0,1 % y 1 % ponderal del ingrediente activo.

El invento queda ilustrado mediante los siguientes ejemplos.

En estos ejemplos, todas las partes y porcentajes se expresan en peso y todas las temperaturas en grados centígrados, a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto número 4 en la tabla I.

Se suspendieron 200 g de 2-aminotiazol en 350 ml de acetonitrilo conteniendo 1 % ponderal de trietilamina, se agregó metilisocianato a un régimen tal que la temperatura superó 60°C. La temperatura se mantuvo entonces entre 45 - 50°C durante una hora más. La mezcla fue entonces dejada enfriar, y el sólido se filtró y recristalizó desde etanol N(2-tiazolil)-N'-metilúrea. En una determinación del punto de fusión, este compuesto parcialmente vaporizó y sublimó a 208°C, dejando un residuo con un punto de fusión de 300°C.

La N-(2-tiazolil)-N'-metilúrea, preparada anteriormente, fue suspendida en una cantidad de 25 g en 250 ml de cloroformo y 25,6 g de bromo se agregaron por gotas durante un período de 1 hora. El sólido fue recolectado, lavado con solución saturada de bicarbonato de sodio, y luego con agua. La recristalización desde una mezcla de dioxano y etanol proporcionó N-(5-bromo-2-tiazolil)-N'-metilúrea. Se disolvieron 6 g de esta úrea en 20 ml de dimetilformamida y se agregó una solución acuosa al 40 % de formaldehído. La solución fue agitada durante 30 minutos a temperatura ambiente, y se agregó por gotas una solución acuosa de metilamina (10 ml; 25 % metilamina) durante un período de 15 minutos. La solución fue calentada hasta 60°C durante 1 hora, luego fue vertida en 200 ml de agua. El sólido

separado fué recolectado y recristalizado desde alcohol para proporcionar el compuesto No. 4 de la tabla I. Los compuestos 1, 2, 7, 12, 13, 14-23, 27 y 28 fueron preparados de manera similar, utilizando la N-tiazolil-N'-alquil úrea, formaldehído, y amina apropiados.

La N-(5-cloro-2-tiazolil)-N'-etil úrea, requerida para la preparación del compuesto No. 23, fué obtenida de la misma manera como descrita para la N-(5-bromo-2-tiazolil)-N'-metil úrea en el ejemplo I, pero utilizando isocianato de etilo en lugar de isocianato de metilo. La etil úrea tenía un punto de fusión de 198-200°C.

#### EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto No. 5 de la tabla I.

Se calentaron 4,5 g de N-(5-bromo-2-tiazolil)-N'-metiltiazol, preparado como en el Ejemplo I, en una solución de dimetilformamida con glioxal (10 ml; 30 % glioxal) a 60°C durante 2 horas. La solución fué entonces vertida en agua. El sólido separado fué recristalizado desde una mezcla de dioxano y agua para proporcionar el compuesto No. 5 de la Tabla I con un punto de fusión de 159 - 160°C. Los compuestos 7 y 8 de la Tabla I fueron preparados de manera similar, utilizando la N-tiazolil-N'-alquil úrea y glioxal apropiados.

#### EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto No. 9 de la Tabla I.

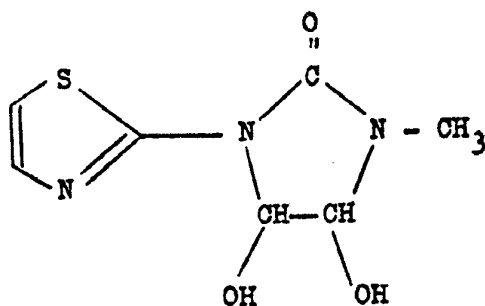
El compuesto No. 8 de la Tabla I (2 g) preparado de la manera descrita en el Ejemplo 2, fué agitado en etanol conteniendo unas pocas gotas de ácido sulfúrico concentrado, durante 1 hora. La solución fué diluida con 2 g de cloroformo se

co y carbonato de sodio anhidro. Cuando cesó la efervescencia, la solución fué filtrada y los solventes eliminados al vac o. El residuo fué recristalizado desde una mezcla de cloroformo y hexano, proporcionando el compuesto No. 9 de la Tabla I, que tenía un punto de fusión de 97 - 98,2<sup>o</sup> C. Los compuestos 6, 10, 11, 24, 26, 29 a 31, 41 y 46 fueron preparados de manera similar, utilizando los condensados de glioxal apropiados y preparados conforme al ejemplo 2 y el alcohol apropiado.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra una preparación del compuesto No. 5 de la Tabla I, alternativa a aquella descrita en el ejemplo 2.

Se agregaron 46 ml de una solución acuosa al 40 % de glioxal, a 50 g de una solución de N-(2-tiazolil)-N'-metilúrea en 150 ml de dimetilformamida y la mezcla se calentó a 70<sup>o</sup>C durante 3 horas. La solución fué enfriada hasta temperatura ambiente y vertida en 500 ml de agua fría. La mezcla fué dejada en un refrigerador durante un día y el sólido separado se recolectó y secó. El producto así obtenido fué identificado como el derivado de dihidroxi imidazolidina de la fórmula:



A 30 gramos de este material se los colocó en ácido acético glacial y se agregó lentamente una proporción molar de

bromo. La solución fué agitada durante una noche, al cabo de lo cual el color de bromo fué descargado. El sólido separado se colectó, lavó con agua y recristalizó desde cloroformo. El sólido así obtenido fué identificado como el compuesto No. 5 de la Tabla I.

#### EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra la actividad herbicida de los compuestos conforme al invento.

Se formularon composiciones para aspersión a partir de los compuestos en dos maneras. En la primer manera (Método A), el compuesto fué molido en un molino de bolas con una solución al 2 % de "Dispersol" T, un agente tensoactivo que comprende la sal sódica de sulfonato de metilenodinaftaleno. La dispersión que se obtuvo fué diluida con agua conteniendo 0,1% ponderal de "AGRAL" 90 (AGRAL es la marca registrada para un agente tensoactivo que comprende un condensado de 7 a 8 proporciones molares de óxido de etileno con p-nonilfenol) para dar una composición conteniendo 0,5 % ponderal del compuesto tiazol.

En la segunda manera para preparar las composiciones de aspersión (Método B), 0,2 g ó 0,04 g del compuesto fueron mezclados con 5 ml de una emulsión preparada diluyendo 160 ml de una solución conteniendo 21,8 gramos por litro de Span 80 y 78,2 gramos de Tween 20 por litro, de metilciclohexanona a 500 ml con agua. Span 80 es una marca registrada que designa un agente tensoactivo comprendiendo monolaurato de sorbitan. Tween 20 es la marca registrada de un agente tensoactivo comprendiendo un condensado de monolaurato de sorbitán con 20 proporciones molares de óxido de etileno. La mezcla del compuesto y la emulsión fué agitada con cuentas de vidrio y luego diluida a 40 ml con agua.

Las composiciones para aspersión preparadas por los métodos A y B fueron rociadas sobre plantas jóvenes en macetas (Ensayo post-emergente) de las especies nombradas en la Tabla II siguiente, a un régimen equivalente a los 1000 litros por hectárea. El régimen de aplicación fué de 5 kilogramos por hectárea de compuesto tiazol para los compuestos 1 a 14, y 1 kilogramo por hectárea para los compuestos restantes. El daño a las plantas fué evaluado 14 días luego de la aspersión, en una escala de 0 a 5, en donde 0 significa ningún efecto, y 5 representa muerte total. En un ensayo de actividad pre-emergente, las semillas de las plantas cuyas especies se nombran en la Tabla II siguiente fueron colocadas en la superficie de bandejas de fibra conteniendo tierra, y se rociaron con las composiciones a un régimen equivalente a los 1000 litros por hectárea. Las semillas fueron entonces cubiertas con una capa ulterior de tierra. Luego de veintidós días del rociado, se compararon los brotes de las fuentes de fibras rociadas con aquellas sin rociar utilizadas como control, siendo el daño evaluado en la misma escala de 0 a 5. Los resultados fueron recogidos en la Tabla II siguiente. Un guión (-) significa que no se efectuó el ensayo.

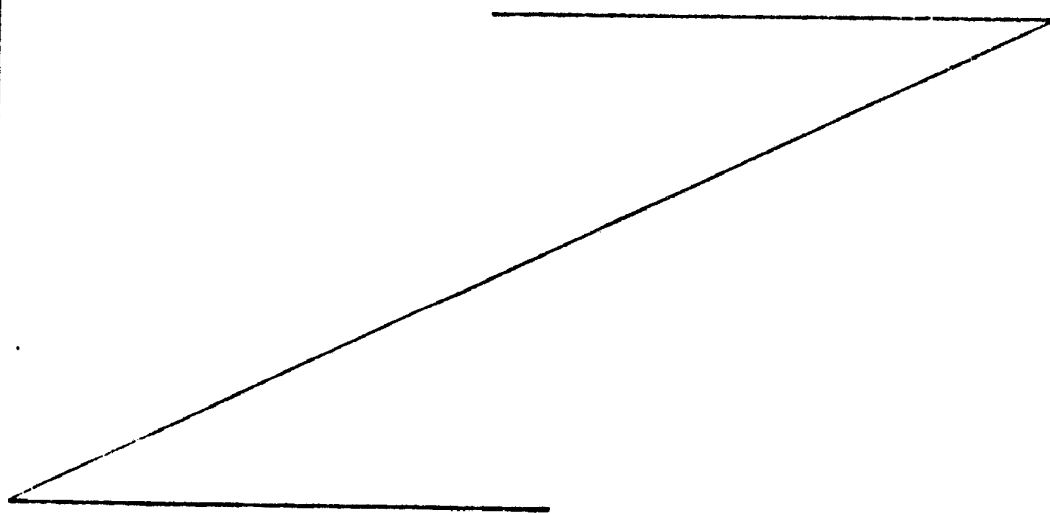


TABLA II

Compuete No.	Momento de aplicación	Especies ensayadas																	
		Sb	Rp	Ot	P	Sn	Ip	Am	Pm	Co	Pa	Mz	Ba	Ro	Ot	DG	El	Pa	
1	Pre	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Post	1	5	3	1	4	4	5	1	1	5								1
2	Pre	0	0	2	0	3	0	0	3	4	0							0	0
	Post	0	0	0	0	5	4	3	2	1	5							0	2
3	Pre	3	5	0	0	4	4	5	5	3	4							4	4
	Post	5	5	0	5	5	5	5	5	5	4							4	4
4	Pre	5	5	0	0	4	3	4	3	5	5							4	4
	Post	5	5	2	5	5	5	5	5	5	5							5	5
5	Pre	5	5	1	1	5	5	5	5	3	4							4	5
	Post	3	5	0	4	3	5	5	5	5	5							5	5
6	Pre	4	5	3	1	5	3	4	4	3	4							3	3
	Post	5	5	1	3	5	5	5	5	5	5							5	5
7	Pre	5	5	-	0	5	5	0	5	4	1							3	3
	Post	5	5	0	3	5	2	2	5	1	5							1	5
8	Pre	5	5	2	3	5	5	5	5	5	5							4	4
	Post	4	5	0	0	5	5	5	4	5	5							0	5
9	Pre	5	5	3	1	5	5	5	5	5	5							4	4
	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5							2	5

POOR QUALITY

**TABLA II**

Compuete No.	Momento de aplicación	Especies ensayadas										Mz	Bs	
		Sb	Rp	Ot	P	Sn	Ip	Am	Pa	Co	Pe			
1	Pre	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	Post	1	5	3	1	4	4	5	1	1	5	0	0	
2	Pre	0	0	2	0	3	0	0	3	4	0	2	0	
	Post	0	0	0	0	5	4	3	2	1	5	0	0	
3	Pre	3	5	0	0	4	4	5	5	3	4	0	0	
	Post	5	5	0	5	5	5	5	5	5	4	1	0	
4	Pre	5	5	0	0	4	3	4	3	5	5	1	0	
	Post	5	5	2	5	5	5	5	5	5	5	3	0	
5	Pre	5	5	1	1	5	5	5	5	3	4	0	0	
	Post	3	5	0	4	3	5	5	5	5	5	0	0	
6	Pre	4	5	3	1	5	3	4	4	3	4	3	0	
	Post	5	5	1	3	5	5	5	5	5	5	1	0	
7	Pre	5	5	-	0	5	5	0	5	4	1	0	0	
	Post	5	5	0	3	5	2	2	5	1	5	1	0	
8	Pre	5	5	2	3	5	5	5	5	5	5	1	0	
	Post	4	5	0	0	5	5	5	4	5	5	0	0	
9	Pre	5	5	3	1	5	5	5	5	5	5	2	0	
	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	

**POOR QUALITY**

Mz	Ba	Re	Ot	Dg	El	Pn
0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	4	5	1
2	0	0	0	1	0	0
0	0	0	0	0	5	2
0	-	0	5	1	4	4
1	0	0	0	5	5	4
1	0	1	3	4	4	4
3	1	1	4	5	5	5
0	3	0	3	1	4	5
0	0	0	0	5	5	5
3	4	0	4	2	2	3
1	1	1	2	5	5	5
0	2	1	5	3	3	3
1	5	0	5	1	0	5
1	5	1	5	4	5	4
0	0	0	1	0	5	5
2	2	0	4	5	4	4
0	0	2	1	2	5	5

TABLE II (Continuation)

Compound No.	Momento de aplicación	Especies ensayadas																
		Sb	Rp	Ot	P	Sn	Ip	Am	Pa	Ca	Po	M%	Ba	Ro	Ot	Dg	El	Pa
10	Pre	5	5	5	2	4	5	5	5	5	5	5	3	2	4	4	3	4
	Post	4	5	0	3	5	0	5	4	5	5	0	0	2	2	0	4	5
11	Pre	5	5	0	1	4	5	5	5	5	4	-	1	4	0	1	2	
	Post	0	2	0	3	2	2	4	1	4	1	0	0	0	0	0	0	
12	Pre	5	5	0	0	5	4	4	5	5	5	-	5	5	4	4	4	
	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	4	1	2	5	
13	Pre	5	4	0	2	5	4	3	5	5	4	1	3	5	4	3	4	
	Post	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	0	2	2	2	5	5	
14	Pre	5	5	5	4	5	5	5	5	5	6	5	5	5	4	5	5	
	Post	5	3	5	5	5	3	0	2	0	5	0	0	1	0	0	4	
15	Pre	3	4	0	0	3	0	0	2	0	1	0	1	0	2	0	1	
	Post	4	3	3	5	4	4	3	3	5	5	0	0	0	1	4	3	
16	Pre	4	3	0	-	4	2	1	4	2	3	0	2	0	2	0	2	
	Post	4	4	4	5	5	4	2	3	5	5	0	1	2	0	5	3	
19	Pre	2	2	0	0	5	0	1	0	1	1	0	0	0	2	0	0	
	Post	4	3	4	5	1	4	3	3	3	5	1	1	2	1	5	4	
20	Pre	3	4	0	0	5	1	1	0	2	3	0	0	0	2	1	1	
	Post	2	3	1	1	5	3	0	1	5	5	0	0	1	3	2	3	

TABLA II (Continuación)

Compuesto No.	Momento de aplicación	Especies ensayadas									Po
		Sb	Rp	Ot	P	Sn	Ip	Am	Pr	Ca	
10	Pre	5	5	5	2	4	5	5	5	5	5
	Post	4	5	0	3	5	0	5	4	5	5
11	Pre	5	5	0	1	4	5	5	5	5	4
	Post	0	2	0	3	2	2	4	1	4	1
12	Pre	5	5	0	0	5	4	4	5	5	5
	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
13	Pre	5	4	0	2	5	4	3	5	5	4
	Post	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5
14	Pre	5	5	5	4	5	5	5	5	5	6
	Post	5	3	5	5	5	3	0	2	0	5
15	Pre	3	4	0	0	3	0	0	2	0	1
	Post	4	3	3	5	4	4	3	3	5	5
16	Pre	4	3	0	-	4	2	1	4	2	3
	Post	4	4	4	5	5	4	2	3	5	5
19	Pre	2	2	0	0	5	0	1	0	1	1
	Post	4	3	4	5	1	4	3	3	3	5
20	Pre	3	4	0	0	5	1	1	0	2	3
	Post	2	3	1	1	5	3	0	1	5	5

**POOR  
QUALITY**

Ca	Po	Mg	Ba	Re	Ot	Dg	El	Pn
5	5	2	3	2	4	4	3	4
5	5	0	0	2	2	0	4	5
5	4	-	-	1	4	0	1	2
4	1	0	0	0	0	0	0	0
5	5	-	-	5	5	4	4	4
5	5	0	0	0	4	1	2	5
5	4	1	5	3	5	4	3	4
5	5	0	2	2	2	5	5	5
5	6	5	5	5	5	4	5	5
0	5	0	0	1	0	0	0	4
0	1	0	1	0	2	0	0	1
5	5	0	0	0	1	4	5	3
2	3	0	2	0	2	0	0	2
5	5	0	1	2	0	5	5	3
1	1	0	0	0	2	0	0	0
3	5	1	1	2	1	5	5	4
2	3	0	0	0	2	2	1	1
5	5	0	0	1	3	2	4	3

TABLA II (Continuación)

Compuesto No.	Momento de aplicación	Especies ensayadas																	
		Sb	Sp	Ot	P	Sn	Ip	Am	Pa	Ca	Po	Mg	Ba	Re	Ot	DG	EL	Pa	
21	Pre	4	2	0	0	5	0	0	2	4									
	Post	5	5	4	3	5	4	5	5	5									
22	Pre	5	1	0	0	5	0	1	4	1									
	Post	5	5	0	3	5	5	4	4	5									
23	Pre	1	0	0	0	0	1	0	0	0									
	Post	1	3	0	1	3	1	4	3	4									
24	Pre	2	2	0	0	2	3	4	3	-									
	Post	3	3	0	0	-	1	0	4	1									
25	Pre	4	5	5	2	5	4	5	4	5									
	Post	0	1	0	0	-	0	2	2	0									
26	Pre	2	4	3	0	0	4	4	1	4									
	Post	2	1	0	0	-	0	0	0	5									
27	Pre	5	4	0	0	5	1	3	5	5									
	Post	3	3	2	0	4	4	5	4	5									
28	Pre	5	5	0	0	4	5	4	4	4									
	Post	3	5	3	3	5	5	5	5	5									
29	Pre	5	5	0	0	4	5	4	4	4									
	Post	3	5	3	3	5	5	5	5	5									

TABLA II (Continuación)

Compuesto No.	Momento de aplicación	Especies ensayadas									
		Sb	Rp	Ot	P	Sn	Ip	Am	Pa	Ca	Po
21	Pre	4	2	0	0	5	0	0	2	4	0
	Post	5	5	4	3	5	4	5	5	5	5
22	Pre	5	1	0	0	5	0	1	4	1	0
	Post	5	5	0	3	5	5	5	4	5	5
23	Pre	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	Post	1	3	0	1	3	1	4	3	4	5
24	Post	2	2	0	0	2	3	4	3	-	-
25	Pre	3	3	0	0	-	1	0	4	1	4
	Post	4	5	5	2	5	4	5	4	5	5
26	Pre	0	1	0	0	-	0	2	2	0	0
	Post	2	4	3	0	0	4	4	1	4	4
27	Pre	2	1	0	0	-	0	0	0	5	0
	Post	4	5	4	2	5	4	5	4	5	5
28	Pre	5	4	0	0	5	1	3	5	5	5
	Post	3	3	2	0	4	4	5	4	5	5
29	Pre	5	5	0	0	4	5	4	4	4	5
	Post	3	5	3	3	5	5	5	5	5	5

**POOR  
QUALITY**

Po	Ms	Ba	Rc	Ot	Dg	El	Pn
0	0	1	0	3	0	0	0
5	2	3	2	3	5	5	5
0	0	0	0	-	0	0	1
5	-	2	0	1	5	5	4
0	0	0	-	1	0	0	1
5	1	1	0	0	1	4	2
-	1	1	0	0	0	3	3
4	0	4	2	3	4	2	3
5	2	1	1	1	5	5	5
0	0	0	0	2	3	1	1
4	2	0	0	0	5	4	2
0	0	0	0	2	0	0	0
5	0	1	0	2	2	4	4
5	0	4	1	5	4	4	4
5	-	1	1	0	5	4	4
5	1	4	1	4	4	3	4
5	0	2	2	0	3	5	4

TABLA II (Continuación)

Compuesto No.	Momento de aplicación	Especies ensayadas																
		Sb	Rp	Ct	P	Sn	Ip	Am	Pa	Ca	Po	Mz	Ba	Rc	Ot	Dg	El	Pn
32	Pre	3	5	0	0	5	4	4	5	3	5	0	4	0	4	4	4	1
	Post	5	5	3	3	5	5	5	5	5	5	1	3	2	3	4	5	5
33	Pre	5	4	1	0	2	5	5	5	4	4	0	0	0	3	1	2	
	Post	2	3	1	1	4	4	5	3	5	4	0	1	1	0	1	4	4
34	Pre	4	5	0	0	4	5	5	5	3	5	0	3	0	3	4	2	
	Post	4	4	0	2	1	4	5	3	5	5	1	1	1	1	2	5	3
35	Pre	4	5	0	0	5	4	4	5	4	5	2	4	1	4	3	3	
	Post	4	5	3	3	5	5	5	4	5	5	1	2	1	1	4	5	5
36	Pre	0	4	0	0	5	2	4	4	4	5	1	1	0	2	3	2	4
	Post	3	-	0	3	4	5	5	4	5	4	0	1	1	1	3	5	4
37	Pre	3	4	0	1	5	3	2	4	4	5	1	1	0	4	4	2	2
	Post	4	5	2	2	5	5	5	4	5	4	0	1	1	1	3	5	5
38	Pre	4	4	1	0	4	0	1	1	3	3	0	0	0	2	3	1	1
	Post	3	4	0	2	5	3	5	2	4	4	0	1	1	0	2	5	4
39	Pre	4	4	0	0	5	0	3	5	4	4	0	0	0	2	3	4	2
	Post	4	4	2	3	4	4	5	4	5	5	0	1	1	0	3	5	4
40	Pre	3	4	0	0	5	3	2	5	4	4	0	0	0	1	3	2	2
	Post	3	4	1	2	5	5	5	3	5	5	1	1	1	1	3	4	4

TABLA II (Continuación)

Compuesto No.	Momento de aplicación	Especies ensayadas									Po
		Sb	Rp	Ct	P	Sn	Ip	Am	Pa	Ca	
32	Pre	3	5	0	0	5	4	4	5	3	5
	Post	5	5	3	3	5	5	5	5	5	5
33	Pre	5	4	1	0	2	5	5	5	4	4
	Post	2	3	1	1	4	4	5	3	5	4
34	Pre	4	5	0	0	4	5	5	5	3	5
	Post	4	4	0	2	1	4	5	3	5	5
35	Pre	4	5	0	0	5	4	4	5	4	5
	Post	4	5	3	3	5	5	5	4	5	5
36	Pre	0	4	0	0	5	2	4	4	4	5
	Post	3	-	0	3	4	5	5	4	5	4
37	Pre	3	4	0	1	5	3	2	4	4	5
	Post	4	5	2	2	5	5	5	4	5	4
38	Pre	4	4	1	0	4	0	1	1	3	3
	Post	3	4	0	2	5	3	5	2	4	4
39	Pre	4	4	0	0	5	0	3	5	4	4
	Post	4	4	2	3	4	4	5	4	5	5
40	Pre	3	4	0	0	5	3	2	5	4	4
	Post	3	4	1	2	5	5	5	3	5	5

Po	Mz	Ba	Re	Ot	Dg	El	Pn
5	0	4	0	4	4	4	1
5	1	3	2	3	4	5	5
4	0	0	0	0	3	1	2
4	0	0	1	0	1	4	4
5	0	3	0	3	3	4	2
5	1	1	1	1	2	5	3
5	2	4	1	4	3	4	3
5	1	2	1	1	4	5	5
5	1	1	0	2	3	2	4
4	0	1	1	1	3	5	4
5	1	1	0	4	4	2	2
4	0	1	1	1	3	5	5
3	0	0	0	2	3	1	1
4	0	1	1	0	2	5	4
4	0	0	0	2	3	4	2
5	0	1	1	0	3	5	4
4	0	0	0	1	3	2	2
5	1	1	1	1	3	4	4



TABLA II (Continuación)

Compuesto No.	Momento de aplicación	Especies ensayadas									Po
		Sb	Rp	Ct	P	Sn	Ip	Am	Pa	Ca	
41	Pre	0	3	0	0	0	1	0	5	3	4
	Post	1	3	0	1	1	4	4	3	4	4
42	Pre	4	4	0	0	4	1	4	5	4	2
	Post	4	5	0	3	5	5	5	4	5	5
43	Pre	5	4	0	0	5	3	4	5	4	4
	Post	3	4	0	4	5	5	5	3	5	5
44	Pre	5	5	1	0	5	2	1	5	4	4
	Post	4	4	1	2	5	4	5	4	5	5
45	Pre	3	4	0	0	4	1	2	5	4	4
	Post	4	4	0	3	5	5	5	4	5	5
46	Pre	5	5	2	1	3	5	5	5	4	5
	Post	3	4	0	4	5	5	5	4	5	5
47	Pre	4	4	0	0	4	3	3	5	4	5
	Post	3	4	0	4	5	4	5	4	5	5

Po	Mz	Ba	Rc	Ot	Dg	El	Pa
4	0	0	0	0	2	2	1
4	0	0	0	0	1	2	1
2	0	1	1	4	3	3	4
5	0	3	2	3	3	4	4
4	0	0	0	1	2	1	1
5	0	1	1	1	4	5	3
4	1	2	0	3	3	3	4
5	1	1	1	1	4	5	3
5	0	0	0	0	2	3	0
5	1	1	1	1	4	5	4
5	1	0	0	3	2	0	2
5	0	0	0	1	3	4	3
5	0	1	0	4	4	4	4
5	0	1	1	0	2	5	3

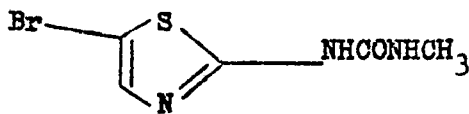
Los nombres de las especies bajo ensayo de las plantas son los siguientes:

- Sb Remolacha
- Rp Colza
- 5 Ct Algodón
- P Guisantes
- Sn Senecio vulgaris
- Ip Ipomoea purpurea
- Am Amaranthus retroflexus
- 10 Pa Polygonum aviculare
- Ca Chenopodium album
- Po Portulaca oleracea
- Mz Maíz
- Br Cebada
- 15 Rc Arroz
- Dg Digitaria sanguinalis
- El Eleusine indica
- Pn Poa annua

Los compuestos 2 a 11 y 14 fueron formulados por el Método A. El resto se formuló por el Método B.

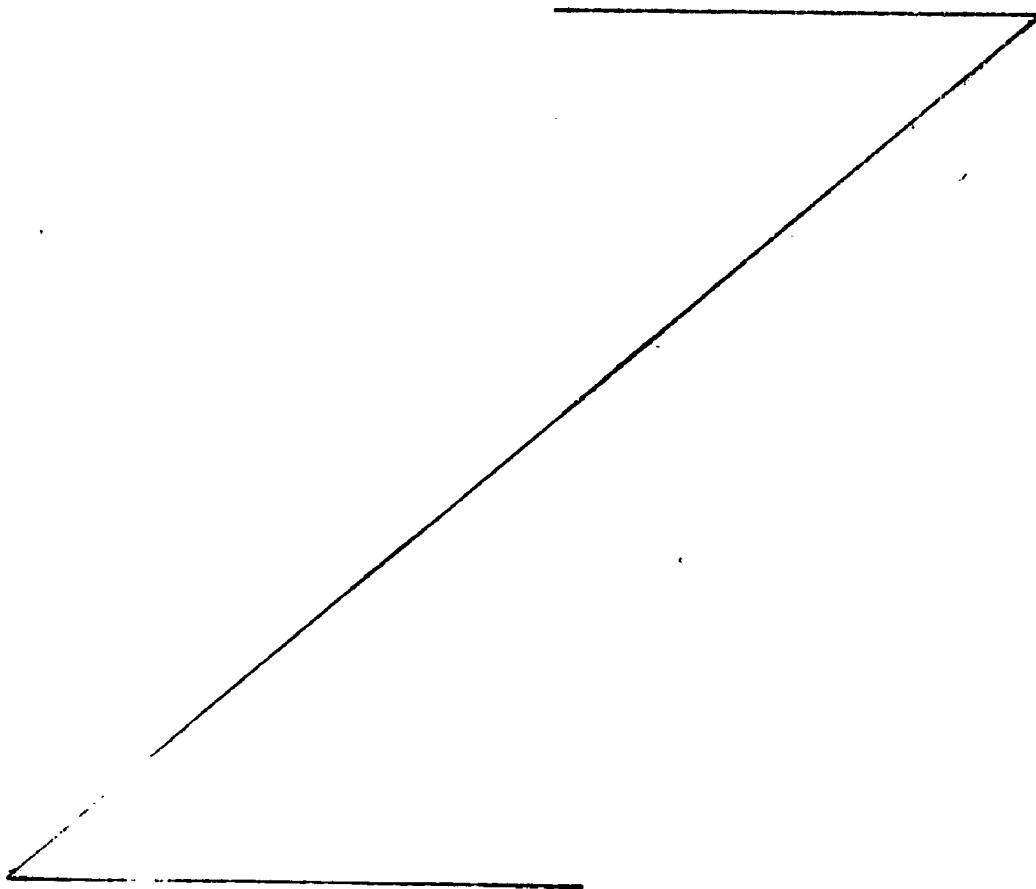
EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra la actividad herbicida del compuesto No. 13 en la Tabla I, en comparación con aquella de un compuesto relacionado propuesto previamente para ser utilizado como herbicida. Este último compuesto, designado como compuesto A, tiene la siguiente fórmula:



A

El compuesto No. 13 y el Compuesto A fueron formula-  
dos por el método B del ejemplo 5 y rociados a las especies de  
ensayo mostradas en la Tabla III de acuerdo con el método des-  
crito para el ensayo de post-emergencia en el Ejemplo 5. Un en-  
sayo de pre-emergencia también fué realizado conforme al ejem-  
plo 5, excepto que los compuestos no fueron rociados directa-  
mente sobre las semillas, sino sobre la superficie de la tierra  
que fué utilizada para cubrir a estas últimas. En este ensayo  
el daño a las plantas fué evaluado en una escala de 0 a 9, don-  
de 0 significa un efecto comprendido entre 0 y 11 %, y 9 es muer-  
te total. El daño fué evaluado 4 semanas luego del rociado,  
tanto para el ensayo de pre-emergencia cuanto aquel de post-emer-  
gencia. Los resultados fueron los siguientes:



T A B L A III

Compuesto No.	Régimen de Aplicación kg/ha.	Momento de Aplicación	Plantas ensayad					as			
			Mz	Rc	Ga	H1	Ec	St	DG	Po	Am
A	0,5	Pre	0	0	0	3	0	0	0	7	0
		Post	0	4	3	8	4	5	4	9	5
A	1	Pre	0	0	0	5	2	0	0	9	6
		Post	0	4	4	9	5	6	9	9	8
A	2	Pre	0	0	0	9	3	7	6	9	5
		Post	4	6	7	9	7	9	9	9	9
13	0,5	Pre	0	0	0	3	1	1	0	8	9
		Post	0	2	2	8	3	6	9	8	9
13	1	Pre	0	0	0	7	4	6	7	9	9
		Post	0	3	5	9	9	9	9	9	9
13	2	Pre	1	1	0	8	9	8	9	9	9
		Post	2	3	7	9	9	9	9	9	9

**POOR QUALITY**

T A B L A   I I I

Compuesto No.	Régimen de Aplicación kg/ha.	Momento de Aplicación	Plantas ensayad				
			Mz	Rc	Gn	E1	Eo
A	0,5	Pre	0	0	0	3	0
		Post	0	4	3	8	4
A	1	Pre	0	0	0	5	2
		Post	0	4	4	9	5
A	2	Pre	0	0	0	9	3
		Post	4	6	7	9	7
13	0,5	Pre	0	0	0	3	1
		Post	0	2	2	8	3
13	1	Pre	0	0	0	7	4
		Post	0	3	5	9	9
13	2	Pre	1	1	0	8	9
		Post	2	3	7	9	9

as

S1

0

5

0

6

7

9

1

6

6

9

8

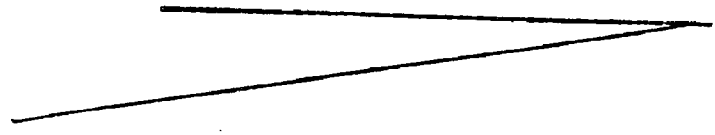
9

**POOR  
QUALITY**

ad

as

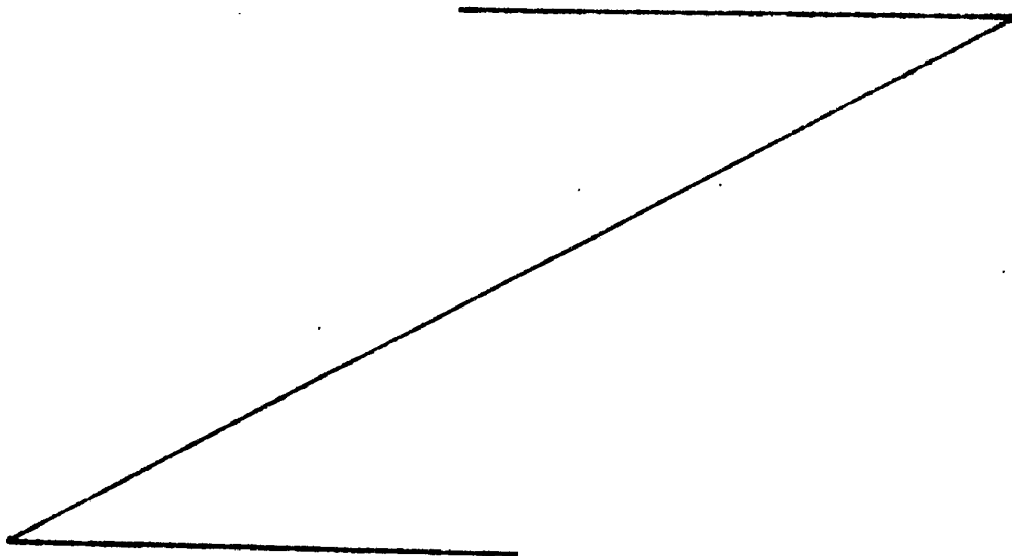
St	Dg	Po	Am
0	0	7	0
5	4	9	5
0	0	9	6
6	9	9	8
7	6	9	5
9	9	9	9
1	0	8	9
6	9	8	9
6	7	9	9
9	9	9	9
8	9	9	9
9	9	9	9



Podrá observarse en la Tabla III anterior, que con relación al maíz en particular, los regímenes de aplicación del compuesto 13 que producen un control de maleza equivalente al compuesto A son menos fitotóxicos para el sembrado. Los nombres completos de las especies de ensayo son los siguientes:

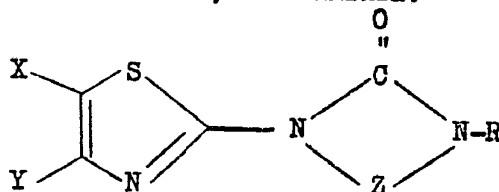
- Ma Maíz
- Rc Arroz
- Gn Maní
- Ei Eleusine indica
- Ec Echinochloa crus-galli
- St Setaria viridis
- Dg Digitaria sanguinalis
- Po Portulaca oleracea
- Am Amaranthus retroflexus

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.

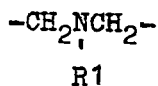


REIVINDICACIONES

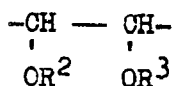
1ª.- Procedimiento para preparar derivados de tiazol,  
con propiedades herbicidas, de fórmula:



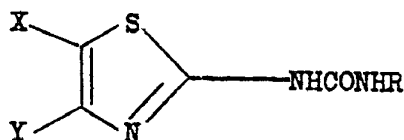
en la que X es un átomo de cloro, bromo, fluor o yodo; Y es un  
átomo de hidrógeno o un radical alifático inferior; R es un ra-  
10 dical alifático inferior; y Z es (a) un radical divalente de  
fórmula:



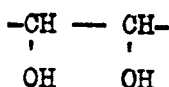
en donde R<sup>1</sup> es un radical hidrocarbilo inferior opcionalmente  
15 sustituido o (b) un radical divalente de fórmula:



en donde R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical acilo y R<sup>3</sup> es  
20 un átomo de hidrógeno, un radical acilo o un radical hidrocar-  
bilo inferior opcionalmente sustituido; caracterizado porque se  
hace reaccionar un derivado de tiazol de fórmula:

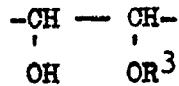


con glicoxal para obtener compuestos en donde Z tiene la fórmula:



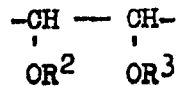
haciéndose reaccionar estos últimos compuestos opcionalmente con un alcohol alifático de fórmula  $R^3OH$  en presencia de un catalizador ácido para obtener compuestos en donde Z tiene la fórmula:

5



y haciéndose reaccionar estos últimos productos opcionalmente con un ácido o cloruro carboxílico para obtener compuestos en donde Z tiene la fórmula

10



en donde  $R^2$  es un grupo acilo.

15

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo R es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo Y es un átomo de hidrógeno.

20

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el grupo  $R^1$  es un radical alquilo o alquénilo de 1 a 12 átomos de carbono opcionalmente sustituido por un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo carboxilo, un grupo alcóxycarbonilo de 2 a 5 átomos de carbono o un grupo fenilo.

25

5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto del proceso se mezcla con un vehículo que comprende un diluyente sólido o líquido.

30

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el producto del proceso se mezcla además con un

agente de superficie activa.

7ª.- Procedimiento para preparar derivados de tialol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria,

Esta Memoria consta de 34 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 19 1970

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

SÓMEZ ACEVEDO Y MOYER

p. Firmado: L. Goñiz Fernández



5

