

31 JUL. 1975

P.- 61.029

Case 236

439889

Int. Cl.: C07D//A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

**CONCEDIDA**

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de WELSIKOL CHEMICAL CORPORATION<sup>28</sup> OCT. 1976

entidad norteamericana

establecida en 341 East Ohio Street, Chicago, Illinois 60611,  
Estados Unidos de América.

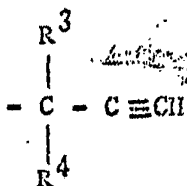
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVAS TIADIAZOLILIMIDA  
ZOLIDINONAS"

Prioridad reivindicada: Estados Unidos de América, 5 de Agosto  
de 1974, nº 494.441 (parcial)

BAD ORIGINAL



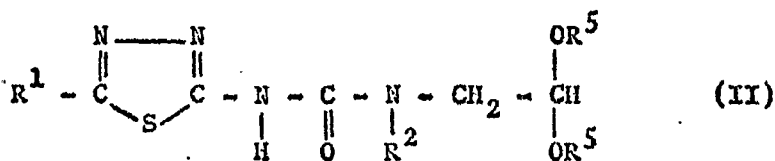
hidroxi; y  $R^2$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo inferior, alquenilo inferior, cloroalquilo inferior, bromoalquilo inferior y



en donde  $R^3$  y  $R^4$  son cada uno hidrógeno o alquilo de hasta 3 átomos de carbono.

La expresión inferior según se utiliza aquí designa una cadena de carbono recta o ramificada de hasta 6 átomos de carbono.

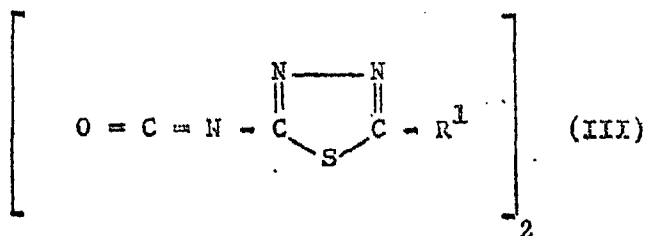
Los compuestos de la presente invención pueden fácilmente prepararse calentando un compuesto de la fórmula:



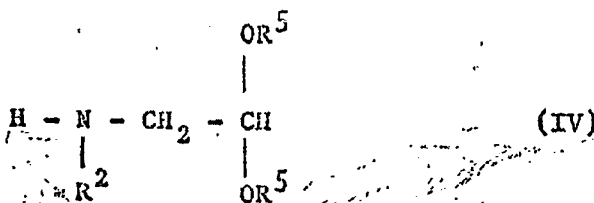
en donde  $R^5$  es alquilo, y  $R^1$  y  $R^2$  son como se han descrito anteriormente, en un medio de reacción ácido acuoso diluido durante un período de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 min. Pueden utilizarse temperaturas desde aproximadamente 70°C hasta la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción. El medio de reacción puede comprender un ácido inorgánico acuoso diluido tal como ácido clorhídrico a una concentración de aproximada-

mente 0,5 a aproximadamente 5%. Al completarse la reacción el producto deseado puede recuperarse como un precipitado enfriando la mezcla de reacción. Este producto puede utilizarse como tal o puede purificarse adicionalmente por medios convencionales tales como recristalización y similares.

Los compuestos de fórmula II pueden prepararse haciendo reaccionar una cantidad molar de un dímero de isocianato de la fórmula:



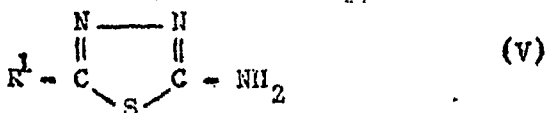
en donde  $\text{R}^1$  es como se ha descrito anteriormente, con aproximadamente dos cantidades molares de un dietil acetal de la fórmula:



en donde  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^5$  son como se han descrito antes aquí. Esta reacción puede efectuarse calentando una mezcla del dímero de isocianato y el acetal en un medio de reacción orgánico inerte tal como benceno a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción. El calentamiento a reflujo puede continuarse durante un período de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 minutos para asegurar la terminación de la reacción. Luego de este tiempo

po el producto deseado puede recuperarse con evaporación del medio de reacción y puede utilizarse como tal o puede purificarse adicionalmente mediante técnicas convencionales en el arte.

El dímero de isocianato de fórmula III puede prepararse haciendo reaccionar un tiadiazol de la fórmula:



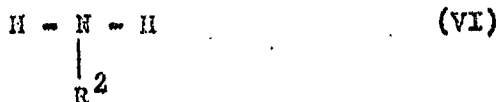
en donde  $\text{R}^1$  es como se ha descrito antes aquí, con fosgeno. Esta reacción puede efectuarse agregando una suspensión o solución de tiadiazol, en un solvente orgánico apropiado tal como acetato de etilo, a una solución saturada de fosgeno en un solvente orgánico tal como acetato de etilo. Esta mezcla resultante puede agitarse a temperatura ambiente durante un período de aproximadamente 4 a aproximadamente 24 hr. La mezcla de reacción puede luego purificarse con gas nitrógeno para eliminar fosgeno no reaccionado. El producto deseado luego puede recuperarse por filtración si se forma como un precipitado o por evaporación del solvente orgánico utilizado si es soluble en el mismo. Este producto puede utilizarse como tal o puede purificarse adicionalmente si se desea.

Tiadiazoles alternativos de la fórmula V útiles para preparar los compuestos de la presente invención son 5-metil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-etil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-propil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-alil-2-amino-1,3,4-tiadiazol.

zol, 5-pent-3-enil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-clorometil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5- $\beta$ -cloroetil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5- $\gamma$ -cloropropil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-triclorometil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-metoxi-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-etoxi-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-propoxi-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-butiloxi-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-hexiloxi-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-metiltio-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-etiltio-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-propiltio-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-butiltio-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-metilsulfonil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-etilsulfonil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-butilsulfonil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-hexilsulfonil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-metilsulfinil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-etilsulfinil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-propilsulfinil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-butilsulfinil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-trifluormetil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-t-butil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-ciclopropil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-ciclobutil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-ciclopentil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-ciclohexil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-cicloheptil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-(2-metilciclobutil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-(3-metoxiciclopentil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-(3-clorociclohexil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-(1-metilciclohexil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-(4-hidroxiciclohexil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-(4-clorociclohexil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-(4-bromociclohexil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-(3-etilcicloheptil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-(3-propoxiciclohexil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol y similares.

El dietil acetal de fórmula IV cuando no es fácilmente accesible puede prepararse haciendo reaccionar una amina de la

fórmula:



en donde  $\text{R}^2$  es como se ha descrito anteriormente aquí con el dietil acetal de  $\alpha$ -bromoacetaldehído. Esta reacción puede efectuarse combinando de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 cantidades polares de la amina de fórmula IV con una cantidad molar del dietil acetal de  $\alpha$ -bromo acetaldehído en proporciones aproximadamente equimolares en un medio de reacción orgánico inerte tal como metanol. La mezcla de reacción luego puede calentarse a reflujo durante un período de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 hr. Luego de este tiempo la mezcla de reacción puede enfriarse a temperatura ambiente y puede agregarse un hidróxido o carbonato de metal alcalino en una cantidad suficiente para neutralizar la mezcla de reacción. La agitación puede continuarse a temperatura ambiente durante un período de hasta aproximadamente 24 hr para asegurar la terminación de la reacción. Luego de este tiempo la mezcla de reacción puede filtrarse y el filtrado destilarse bajo presión reducida para proporcionar el producto deseado.

Compuestos ilustrativos de la fórmula VI son alilamina, propargilamina, 2-butenilamina, 3-butenilamina, 3-pentenilamina, 4-pentenilamina, 5-hexenilamina, 1-metil-2-propinilamina, 1,1-dimetil-2-propinilamina, 1-etil-2-propinilamina, 1,1-diethyl-2-propinilamina, 1-propil-2-propinilamina, 1,1-dipropil-2-propinilamina, 1-cloroalquilamina, 1-bromoalquilamina,

4-cloro-2-butenilamina, 6-cloro-4-hexenilamina y similares.

La manera en que los compuestos de la presente invención pueden prepararse se ilustra más específicamente en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Preparación de dímero de isocianato de 5-ciclopropil-1,3,4-tiadiazol-2-ilo

Una solución saturada de fosgeno en acetato de etilo (100 ml) se introdujo en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico. Se agregó al recipiente de reacción una suspensión de 5-ciclopropil-2-amino-1,3,4-tiadiazol (6 gramos) en acetato de etilo (100 ml) y la mezcla resultante se agitó durante un período de aproximadamente 16 hr, resultando en la formación de un precipitado. La mezcla de reacción luego se purificó con gas nitrógeno para eliminar fosgeno no reaccionado. La mezcla purificada se filtró para recuperar el producto deseado dímero de isocianato de 5-ciclopropil-1,3,4-tiadiazol-2-ilo.

EJEMPLO 2

Preparación del dimetil acetal de 2-(1-metil-3-(5-ciclopropil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido)acetaldehído

Una mezcla de dímero de isocianato de 5-ciclopropil-1,3,4-tiadiazol-2-il (7 gramos), el dimetil acetal de 2-metilaminoacetaldehído (5 gramos) y acetato de etilo (50 ml) se introdujo en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante un período de aproximadamente 2 hr. Luego de este tiempo la mezcla se despoja de solvente bajo presión reducida para proporcionar el

producto deseado de dimetilacetal de 2-(1-metil-3-(5-ciclopropil-1,3,4-tiadiazol-2-il)urcido)acetaldehído como un aceite.

### EJEMPLO 3

Preparación de 1-(5-ciclopropil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-4-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona

El dimetil acetal de 2-(1-metil-3-(5-ciclopropil-1,3,4-tiadiazol-2-il)urcido)acetaldehído obtenido en el Ejemplo 2, agua (400 ml) y ácido clorhídrico (4 ml) se introducen en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante un período de aproximadamente 15 min. La mezcla de reacción luego se filtra mientras está caliente y el filtrado se enfría para formar un precipitado. El precipitado se recupera por filtración, se seca y se recristaliza en acetato de etilo para proporcionar el producto deseado 1-(5-ciclopropil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona que tiene un punto de fusión de 178 a 179°C.

### EJEMPLO 4

Preparación del dietil acetal de 2-alilaminoacetaldehído

Alilamina (60 gramos), el dietil acetal de 2-bromoacetaldehído (90 gramos) y metanol (100 ml) se introdujeron en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo con agitación durante un período de aproximadamente 6 hr. Luego de ese tiempo la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se agregó hi-

dróxido de sodio (20 g). La mezcla de reacción luego se agitó durante un período adicional de aproximadamente 16 hr. La mezcla luego se filtró y el filtrado se destiló para proporcionar el producto deseado el dietil acetal de 2-allylaminoacetaldehído que tiene un punto de fusión de 69°C a 4,0 mm de presión de Hg.

#### EJEMPLO 5

#### Preparación del dímero de isocianato de 5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il

Una solución saturada de fosgeno en acetato de etilo (100 ml) se introdujo en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico. Se agregó al recipiente de reacción una suspensión de 5-t-butil-2-amino-1,3,4-tiadiazol (10 g) en acetato de etilo (300 ml) y la mezcla resultante se agitó durante un período de aproximadamente 16 hr resultando en la formación de un precipitado. La mezcla de reacción luego se purificó con gas nitrógeno para eliminar fosgeno no reaccionado. La mezcla purificada luego se filtró para recuperar el producto deseado dímero de isocianato de 5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il como un sólido que tiene un punto de fusión de 261° a 263°C.

#### EJEMPLO 6

#### Preparación del dietil acetal de 2-allyl-3-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido/acetaldehído

Una mezcla de dímero de isocianato de 5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il (8,7 g), el dietil acetal de 2-allylaminoacetaldehído (8,0 g) y benceno (50 ml) se introdujo en un matraz de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico y termómetro. La mezcla de reacción luego se calentó con agitación

hasta que los reactivos se disolvieron. Luego de este tiempo la mezcla de reacción se despojó de benceno para proporcionar un aceite. Este aceite se disolvió en una mezcla de éter-pentano y se trató con tierra de diatomea y se filtró. El filtrado luego se despojó de solvente para proporcionar el producto deseado el dietil acetal de 2-[1-alil-3-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido]acetaldehído como un aceite rojo oscuro.

#### EJEMPLO 7

Preparación de 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona

---

El dietil acetal de 2-[1-alil-3-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido]acetaldehído preparado en el Ejemplo 3, ácido clorhídrico concentrado (10 ml) y agua (800 ml) se introdujeron en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante un período de aproximadamente 15 min. La mezcla de reacción se filtró mientras estaba caliente y el filtrado luego se enfrió resultando en la formación de un precipitado. El precipitado se recuperó por filtración, se secó y se recrystalizó en una mezcla de acetato de etilo-hexano para proporcionar el producto deseado 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona que tenía un punto de fusión de 106° a 107°C.

#### EJEMPLO 8

Preparación del dímero de isocianato de 5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il isocianato

---

Una solución saturada de fosgeno en acetato de etilo (100 ml) se introdujo en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico. Se agregó al recipiente de reacción una suspensión de 5-trifluorometil-2-amino-1,3,4-tiadiazol (45 g) en acetato de etilo (300 ml) y la mezcla resultante se agitó durante un período de aproximadamente 16 hr resultando en la formación de un precipitado. La mezcla de reacción luego se purificó con gas nitrógeno para eliminar fosgeno no reaccionado. La mezcla purificada se filtró para recuperar 48 g de un sólido blanco. Este sólido se recristalizó en dimetilformamida para proporcionar el producto deseado dímero de isocianato de 5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-ilo.

EJEMPLO 9

Preparación del dietil acetal de 2- $\sqrt{1}$ -alil-3-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)urcido/ acetaldehido

Una mezcla de dímero de isocianato de 5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-ilo (9,0 g), el dietil acetal de 2-alil-aminoacetaldehido (8,0 g) y benceno (30 ml) se introdujeron en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico y termómetro. La mezcla de reacción luego se calentó con agitación hasta que los reactivos se disolvieron. Luego de este tiempo la mezcla de reacción se despojó de benceno para proporcionar un aceite. Este aceite se disolvió en una mezcla de éter-pentano y se trató con tierra de diatomas y se filtro. El filtrado luego se despojó del solvente para proporcionar el producto deseado el dietil acetal 2- $\sqrt{1}$ -alil-3-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)urcido/ acetaldehido como un aceite rojo.

EJEMPLO 10

Preparación de 1-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona

---

El dietil acetal de 2-[1-alil-3-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido]acetaldehído preparado en el Ejemplo 9, agua (800 ml) y ácido clorhídrico (10 ml) se introdujeron en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante un período de aproximadamente 15 min. La mezcla de reacción luego se filtró mientras estaba caliente y el filtrado se enfrió resultando en la formación de un precipitado. El precipitado se recuperó por filtración, se secó y se recrystalizó en hexano para proporcionar el producto deseado 1-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona que tenía un punto de fusión de 92° a 93°C.

Compuestos adicionales dentro del alcance de la presente invención que pueden prepararse por los procedimientos de los ejemplos precedentes son 1-(5-ciclohexil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-ciclobutil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-propil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-ciclopentil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-cicloheptil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-[5-(1-metil-ciclohexil)-1,3,4-tiadiazol-2-il]-3-metil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-[5-(4-clorociclohexil)-1,3,4-tiadiazol-2-il]-3-etil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-propargil-5-hidroxi-1,3-imid-

dazolidin-2-ona, 1-(5-metoxi-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-but-3-enil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-hex-4-enil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(4-metilsulfoni-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(1,1-dimetilprop-2-inil)-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(1,1-dipropilprop-2-inil)-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-etil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-propil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-but-3-enil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-butiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-propargil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-pentiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-hexiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-etiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-etoxi-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-hex-5-enil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-propoxi-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-butoxi-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(1,1-diethylprop-2-inil)-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-hexiloxi-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-clorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5- $\beta$ -cloroetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-( $\gamma$ -clorobutil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-alil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-pent-3-enil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-hex-5-enil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-

1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-propilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-butilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-hexilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-propilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-butilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-pentilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-hexilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(1-cloroalil)-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-s-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(4-bromopent-2-enil)-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(6-clorohex-3-enil)-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(4,4,4-triclorobut-2-enil)-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(1-metilprop-2-inil)-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(1-etilprop-2-inil)-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(1-propilprop-2-inil)-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona y similares.

Para uso práctico como herbicida los compuestos de la presente invención se incorporan generalmente en composiciones herbicidas que comprenden un portador inerte y una cantidad herbicidamente tóxica de tal compuesto. Tales composicio-

nes herbicidas, que también pueden denominarse formulaciones, permiten que el compuesto activo sea aplicado convenientemente al sitio de la infestación de maleza en cualquier cantidad deseada. Estas composiciones pueden ser sólidos tales como polvillos, gránulos, polvos humectables; o pueden ser líquidos tales como soluciones, aerosoles, o concentrados emulsionables.

Por ejemplo, los polvillos pueden prepararse moliendo y mezclando el compuesto activo con un portador inerte sólido tal como talcos, arcillas, sílices, pirofilita y similares. Pueden prepararse en formulaciones granulares impregnando el compuesto, generalmente disuelto en un solvente apropiado, sobre y dentro de portadores granulados tales como attapulguita y las vermiculitas, generalmente de una gama de tamaño de partícula de aproximadamente 0,3 a 1,5 mm. Los polvos humectables, que pueden dispersarse en agua o aceite en cualquier concentración deseada del compuesto activo, pueden prepararse incorporando agentes humectantes en composiciones de polvillos concentradas.

En algunos casos los compuestos activos son suficientemente solubles en solventes orgánicos comunes tales como que-rosén o xileno de manera de que pueden utilizarse directamente como soluciones en estos solventes. Frecuentemente, pueden dispersarse soluciones de herbicidas bajo presión superatmosférica como aerosoles. Sin embargo, las composiciones herbicidas líquidas preferidas son concentrados emulsionables, que comprendan un compuesto activo de acuerdo con la presente invención y como el portador inerte, un solvente y un emulsio-

nante. Tales concentrados emulsionables pueden extenderse con agua y/o aceite hasta cualquier concentración deseada de compuesto activo para aplicación como rocío al sitio de la infestación de maleza. Los emulsionantes más comúnmente utilizados en estos concentrados son no iónicos o mezclas de no iónicos con agentes tensioactivos aniónicos. Con el uso de ciertos sistemas emulsionantes puede prepararse una emulsión invertida (agua en aceite) para aplicación directa a infestaciones de maleza.

Una composición herbicida típica de acuerdo con la presente invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo, en donde las cantidades son en partes en peso.

EJEMPLO 11

Preparación de un Polvillo

Producto del Ejemplo 3	10
Talco en polvo	90

Los ingredientes precedentes se mezclan en un molidor-mezclador mecánico y se muelen hasta que se obtiene un polvillo de libre fluidez homogénea del tamaño de partícula deseado. Este polvillo es útil para aplicación directa al sitio de la infestación de maleza.

Los compuestos de la presente invención pueden aplicarse como herbicidas de cualquier manera reconocida en el arte. Un método para el control de malezas comprende poner en contacto el lugar de dichas malezas con una composición herbicida que comprende un portador inerte y como un ingrediente activo esencial, en una cantidad que es herbicidamente tóxica a dichas malezas, un compuesto de la presente invención. La

concentración de los compuestos de la presente invención en las composiciones herbicidas variará marcadamente con el tipo de formulación y el propósito para el cual está designada, pero generalmente las composiciones herbicidas comprenderán de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 95% en peso de los compuestos activos de la presente invención. En una realización preferida de la presente invención, las composiciones herbicidas comprenderán de aproximadamente 5 a aproximadamente 75% en peso del compuesto activo. Las composiciones también pueden comprender substancias adicionales tales como otros plaguicidas, tales como insecticidas, nematocidas, fungicidas, y similares; estabilizantes, dispersantes, desactivadores, adhesivos, aglutinantes, fertilizantes, activadores, sinérgicos y similares.

Los compuestos de la presente invención también son útiles cuando se combinan con otros herbicidas y/o desfoliantes, desecantes, inhibidores del crecimiento y similares en las composiciones herbicidas descritas anteriormente aquí. Estos otros materiales pueden constituir de aproximadamente 5% a 95% de los ingredientes activos en las composiciones herbicidas. El uso de combinaciones de estos otros herbicidas y/o desfoliantes, desecantes, etc con los compuestos de la presente invención provee composiciones herbicidas que son más efectivas para controlar las malezas y a menudo proveen resultados no obtenibles con composiciones separadas de los herbicidas individuales.

Las malezas son plantas indeseables que crecen donde no son deseadas, que no tienen valor económico, e interfieren

con la producción de cosechas de cultivo, con el crecimiento de plantas ornamentales, o con el bienestar del ganado. Son conocidos muchos tipos de malezas, incluyendo anuales tales como chual, chual americano, carricera, garranchuelo, mostaza salvaje, mastuerzo, bállico, hierba de ganso, pamplina, avena salvaje, verbasco, verdolaga, hierba de corral, pimienta de agua, centinodea, cadillo, alforfón salvaje, coquia, alfalfa, zizafia del maíz, ambrosia, cerraña, maleza del café, crotón, cufea, cúscuta, fumaría, zuzón, ortiga del cañamo, tártago, espérgula, emex, arroz de jungla, maleza acuática, hinojo, maleza de carpeta, dondiego de día, paja de cama, lenteja, náyade, hierba bromo, paniza otoñal, mora, carpe, panizo, maleza del agua, maleza del té, nabo salvaje y búlago; bienales tales como zanahoria salvaje, matricaria, avena salvaje, manzanilla, bardana, candelaria, malva de hoja redonda, cardo del toro, viniebla, candelaria de polilla, y cardo de estrella púrpura; o perennes tales como vallico, blanco, bállico perenne, maleza falsa, hierba Johnson, abrojo canadiense, correhuela del cerco, hierba de Bermuda, acedera de la oveja, bardana rizada, hierba de la nuez, pamplina del campo, amargón, campánula, correhuela del campo, centauro negra rusa, mezquita, binaria, milenrama, aster, balcho, vernonia, sesbania, junco, espadaña, borro del invierno, ortiga del caballo, juncia de la nuez, venecósigo y vaina segadera.

Similarmente, tales malezas pueden clasificarse como malezas de hoja ancha o herbacea. Es económicamente deseable controlar el crecimiento de tales malezas sin dañar las plan-

tas beneficiosas o el ganado.

El nuevo compuesto de la presente invención son particularmente valiosos para controlar malezas debido a que son tóxicos a muchas especies y grupos de malezas mientras que son relativamente no tóxicos a muchas plantas beneficiosas. La cantidad exacta de compuesto requerida dependerá de una variedad de factores, incluyendo la fortaleza de la especie de maleza particular, clima, tipo de tierra, método de aplicación y clase de planta beneficiosas en la misma área y similares. Así mientras que la aplicación de hasta solo aproximadamente 70 g o 140 g de compuesto activo por hectárea puede ser suficiente para un buen control de una infestación leve de malezas que crecen bajo condiciones adversas, puede requerirse la aplicación de 11.2 kg o más de compuesto activo por hectárea para un buen control de una infestación densa de malezas perennes fuertes que crecen bajo condiciones favorables.

La toxicidad herbicida de los nuevos compuestos de la presente invención puede ilustrarse por muchas de las técnicas de ensayo conocidas en el arte, tales como ensayo de pre- y posemergencia.

La actividad herbicida de los compuestos de la presente invención se demostró mediante experimentos llevados a cabo para el control de preemergencia de una variedad de malezas. En estos experimentos tiestos de invernadero plásticos pequeños llenados con tierra seca fueron sembrados con diversas semillas de malezas. 24 hr o menos después del sembrado los tiestos se rociaron con agua hasta que la tierra estaba húmeda y

el compuesto de ensayo formulado como una emulsión acuosa de una solución de acetona que contenía emulsionantes se roció a las concentraciones indicadas sobre la superficie de la tierra.

Luego de rociar, los recipientes con tierra se colocaron en el invernadero y se proveyeron con calentamiento suplementario según fue requerido y un riego diario o más frecuente. Las plantas se mantuvieron bajo esas condiciones durante un período de 15 a 21 días, en cuyo momento se clasificó las condiciones de las plantas y el grado de daño a las plantas en una escala de 0 a 10, como sigue: 0 = ningún daño, 1,2 = leve daño, 3,4 = daño moderado, 5,6 = daño moderadamente severo, 7,8,9 = daño severo y 10 = destrucción. La efectividad del compuesto se demuestra mediante los siguientes datos:

TABLA I

<u>Especie de Maleza</u>	<u>Clasificación de Daño</u>		
	<u>Producto del Ejemplo 3</u>		
	<u>Concentración (kgs/ha)</u>		
	<u>4,48</u>	<u>1,12</u>	<u>0,28</u>
Avena Salvaje	10	9	8
Mora	10	10	9
Verbasco	10	10	9
Hierba Johnson	10	8	0
Chual	10	9	9
Mostaza	10	9	9
Carricera Amarilla	10	9	8
Hierba de Corral	10	10	8
Garranchuelo	10	7	0
Hierba bramo	10	10	5
Dondiego de Día	10	10	3

La actividad herbicida de los compuestos de la presente invención también se demostró en los experimentos llevados a cabo para un control de poscosecha de una variedad de malezas. En estos experimentos el compuesto a ser ensayado se formuló como una emulsión acuosa y se roció a la dosis indicada sobre el follaje de las malezas que habían alcanzado un tamaño prescripto. Luego de rociar, las plantas se colocaron en un invernadero y se regaron diariamente o más frecuentemente. No se aplicó agua al follaje de las plantas tratadas. La severidad del daño se determinó 10 a 15 días después del tratamiento y se clasificó en la escala de 0 a 10 descripta anteriormente aquí. La eficacia de este compuesto se demuestra mediante los siguientes datos:

TABLA III

<u>Especie de Maleza</u>	<u>Clasificación de Daño</u>		
	<u>Producto del Ejemplo 3</u>		
	<u>Concentración (kgs/ha)</u>		
	<u>4,4 8</u>	<u>1,12</u>	<u>0,28</u>
Juncia de nuoz amarilla	9	6	0
Avena Salvaje	10	10	6
Mora	10	10	10
Verbasco	10	10	10
Hierba Johnson	10	10	1
Correhuela	8	10	5
Mostaza	10	10	10
Carricera Amarilla	10	10	7
Hierba de Corral	10	10	8
Garranchuelo	10	5	0
Dondiego de Día	10	10	9





-alil-3-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido/acetaldéhid~~o~~ en un medio de reacción ácido acuoso diluido.

5 6<sup>a</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 1 para preparar 1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona que comprende calentar el dietil acetal de 2-[1-alil-3-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido]acetaldéhid~~o~~ en un medio de reacción ácido acuoso diluido.

7<sup>a</sup>.- Un procedimiento para preparar nuevas tiadiazolilimidazolidinonas.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

15 Madrid, 10 OCT. 1973

P.A.

Alberto de Elzaburu  
por Poderes



20

25 IGF.