

442805 NOV. 1975

P.- 61.788

Case 238
Acylimidazolidinones

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. C07D // A01N

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de VELSICOL CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana

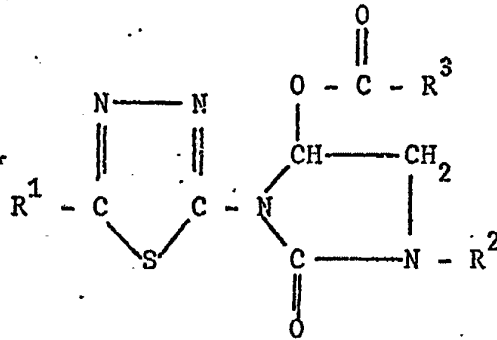
establecida en 341 East Ohio Street, Chicago (Cook County),
Illinois 60611, Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 1-TIADIAZOLIL-5-ACILIMI
DAZOLIDINONAS"

~~17-11-1975~~
CONCEDIDA

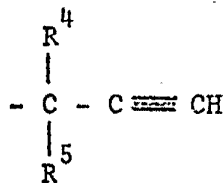
**POOR
QUALITY**

La presente invención se relaciona con unas composiciones de materias y más específicamente se relaciona con nuevos compuestos químicos de la fórmula:

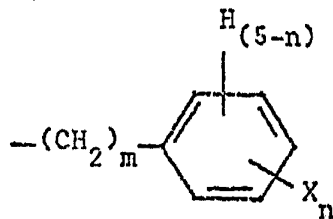


(I)

donde R¹ se selecciona del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, alquenilo, haloalquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfonylo y alquilsulfinilo; R² se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, haloalquilo y



en donde R⁴ y R⁵ son cada uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo; y R³ se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, haloalquilo, alquinilo, alcoxialquilo, cicloalquilo y

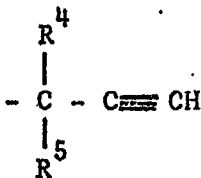


en donde X se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alcoxi, halógeno, haloalquilo, alquiltio, nitro y ciano; n es un en-

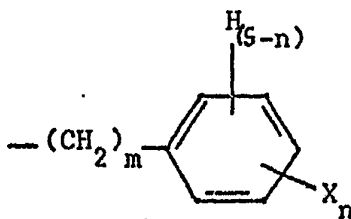
tero de 0 a 3; y m es el entero 0 ó 1.

Los compuestos de la presente invención son inesperadamente útiles como herbicidas.

En una realización preferida de la presente invención R^1 se selecciona del grupo que consiste en alquilo inferior, cicloalquilo de 3 a 7 átomos de carbono, alquenilo inferior, cloroalquilo inferior, bromoalquilo inferior, trifluormetilo, alcoxi inferior, alquiltio inferior, alquilsulfonilo inferior y alquilsulfonilo inferior; R^2 se selecciona del grupo que consiste en alquilo inferior, alquenilo inferior, haloalquilo inferior y

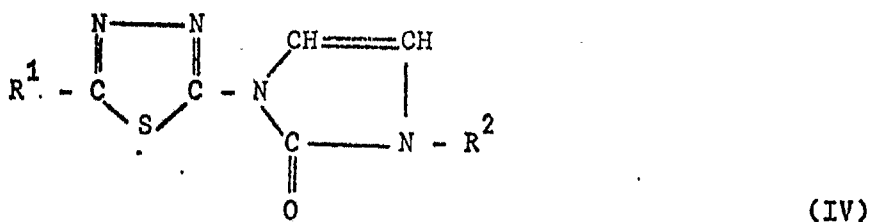


en donde R^4 y R^5 son hidrógeno o alquilo de hasta 3 átomos de carbono; y R^3 se selecciona del grupo que consiste en alquilo inferior, alquenilo inferior, haloalquilo inferior, alquinilo inferior, alcoxialquilo inferior, cicloalquilo de 3 a 7 átomos de carbono y



en donde X se selecciona del grupo que consiste en alquilo inferior, alcoxi inferior, halógeno, haloalquilo inferior, nitro, ciano y alquiltio inferior; n es un entero de 0 a 3; y m es el ente-

como un solvente para el compuesto de fórmula II, obviando el uso de un solvente inerte como el medio de reacción. Cuando se utilizan anhídridos alcanóicos inferiores, puede agregarse agua a la mezcla de reacción para precipitar el producto deseado al completarse la reacción. El producto luego puede purificarse mediante medios convencionales tales como recristalización y similares. En algunos casos la reacción precedente resulta en la formación de una mezcla de productos que consiste en el compuesto deseado de la presente invención y material de partida deshidratado de la fórmula:



en donde R^1 y R^2 son como se han descrito. En algunos casos el producto deseado puede aislarse por precipitación fraccionada.

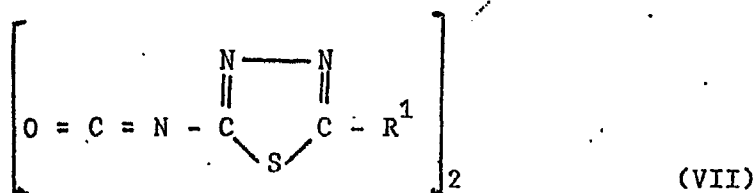
Los compuestos de la presente invención también pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula II con un haluro de ácido de la fórmula:



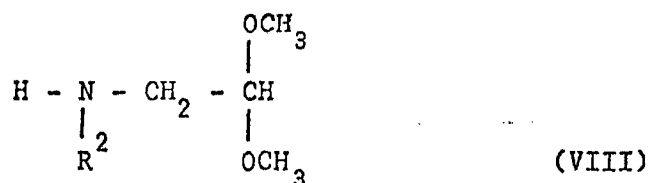
en donde R^3 es como se ha descrito antes aquí, en presencia de un aceptor de ácido tal como una amina terciaria. Este método de preparación puede utilizarse cuando el anhídrido deseado de fórmula III no se encuentra disponible. Esta reacción puede efectuar-

mo un precipitado enfriando la mezcla de reacción. Este producto puede utilizarse como tal o puede purificarse adicionalmente mediante medios convencionales tales como recristalización y similares.

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



en donde R^1 es como se ha descrito antes aquí, con aproximadamente dos cantidades molares de un dimetil acetal de la fórmula:



en donde R^2 es como se ha 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. Puede continuarse el calentamiento a reflujo durante un período de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 minutos para asegurar la finalización de la reacción. Luego de este tiempo el producto deseado puede recuperarse por evaporación del medio de reacción y puede utilizarse como tal o puede purificarse adicionalmente mediante técnicas comunes en el arte.

El dímero de isocianato de fórmula VII puede prepararse haciendo reaccionar con fosgeno un tiadiazol de la fórmula:



en donde R¹ es como se ha descrito antes aquí. Esta reacción puede efectuarse agregando una suspensión o solución del 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. La mezcla resultante puede agitarse a temperaturas ambientes durante un período de aproximadamente 4 a aproximadamente 24 horas. La mezcla de reacción luego puede purificarse con gas nitrógeno para eliminar fosgeno sin reaccionar. El producto deseado puede luego recuperarse por filtración, si se forma como un precipitado, o con evaporación del solvente orgánico utilizado si es soluble en el mismo. Este producto puede utilizarse como tal o puede purificarse adicionalmente según se desee.

Tiadiazoles ilustrativos de fórmula IX 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-t-butil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-alil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 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-gama-cloropropil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-triclorometil-2-amino-1,3,4-tiadiazol, 5-trifluormetil-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-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 y similares.

Acetales útiles ilustrativos de fórmula VIII para preparar los compuestos de la presente invención son el dimetil acetal de 2-metilaminoacetaldehído, el dimetil acetal de 2-etilaminoacetaldehído, el dimetil acetal de 2-propilaminoacetaldehído, el dimetil acetal de 2-butilaminoacetaldehído, el dimetil acetal de 2-pentilaminoacetaldehído y el dimetil acetal de 2-hexilaminoacetaldehído.

Anhidridos de ácido útiles ilustrativos de fórmula III son anhidrido acético, anhidrido propiónico, anhidrido butanoico, anhidrido pentanoico, anhidrido hexanoico, anhidrido acrílico, anhidrido butenoico, anhidrido pentenoico, anhidrido cloroacético, anhidrido bromoacético, anhidrido beta-clorobutanoico, anhidrido ciclohexilcarboxílico, anhidrido benzoico, anhidrido tolúico, anhidrido 4-clorobenzoico, anhidrido 3-bromobenzoico, anhidrido 4-fluorbenzoico, anhidrido 4-metoxibenzoico, anhidrido 4-etoxi-

benzoico, anhídrido 4-clorometilbenzoico, anhídrido 4-trifluorometilbenzoico, anhídrido 3,4,5-triclorobenzoico, anhídrido 3-metiltiobenzoico, anhídrido 3-etiltiobenzoico, anhídrido 4-butiltiobenzoico, anhídrido fenilacético, anhídrido 4-metilfenilacético, anhídrido propinoico, anhídrido butinoico, anhídrido metoxiacético, anhídrido beta-metoxipropiónico, anhídrido gama-etoxibutanoico y similares.

Cloruros de ácido útiles ilustrativos de fórmula V útiles para preparar los compuestos de la presente invención son los haluros de ácido de los mismos ácidos indicados precedentemente en los ejemplos de anhídridos de ácido.

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

Ejemplo 1

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

Se introdujo una solución saturada de fosgeno en acetato de etilo (100 ml) 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 gramos) en acetato de etilo (300 ml) y la mezcla resultante se agitó durante un período de aproximadamente 16 horas resultando en la formación de un precipitado. La mezcla de reacción luego se purificó con gas nitrógeno para eliminar fosgeno sin reaccionar. La mez-

cla purificada luego se filtró para recuperar el producto deseado 5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il isocianato como un sólido que tenía un punto de fusión de 261 a 263°C.

Ejemplo 2

Preparación del dimetil acetal de 2-[1-metil-3-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido] acetaldehido

Se introdujo una mezcla de dímero de 5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il isocianato (6 gramos), el dimetil acetal de 2-metil-aminoacetaldehido (3,9 gramos) y benceno (50 ml) a un frasco de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo, con agitación durante un período de aproximadamente 5 minutos. Luego de este tiempo la mezcla de reacción se despojó de benceno para proporcionar un aceite que se solidificó al reposar. El sólido resultante luego se recristalizó en pentano para proporcionar el producto deseado el dimetil acetal de 2-[1-metil-3-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido]-acetaldehido que tenía un punto de fusión de 80-82°C.

Ejemplo 3

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

Se introdujeron el dimetil acetal 2-[1-metil-3-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido] acetaldehido (16 gramos), ácido clorhídrico concentrado (10 ml) y agua (500 ml) en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo. La mezcla de reacción se calentó a reflu-

jo durante un período de aproximadamente 15 minutos. La mezcla de reacción se filtró mientras estaba caliente y el filtrado luego se enfrió resultando la formación de un precipitado. El precipitado se recuperó por filtración, se secó y se recrystalizó en una mezcla de benceno-hexano para proporcionar el producto deseado 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona que tenía un punto de fusión de 133 a 134°C.

Ejemplo 4

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

Se introdujeron 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona (70 gramos), anhídrido acético (56 gramos) y una cantidad catalítica de ácido tolueno sulfónico en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico y termómetro. La mezcla de reacción se calentó en un baño de vapor con agitación continua durante un período de aproximadamente 2 horas. Luego de ese tiempo se agregó agua (500 ml) a la mezcla de reacción resultando una formación de un precipitado. El precipitado se recuperó por filtración y se secó en un horno a 60°C. El producto secado luego se recrystalizó en metanol para proporcionar el producto deseado 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-acetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona que tenía un punto de fusión de 141°C.

Ejemplo 5

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

Se introdujo una solución saturada de fosgeno en acetato de etilo (100 ml) en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico. Se agregó al recipiente de reacción una suspensión de 5-trifluormetil-2-amino-1,3,4-tiadiazol (45 gramos) en acetato de etilo (300 ml) y la mezcla resultante se agitó durante un período de aproximadamente 16 horas resultando en la formación de un precipitado. La mezcla de reacción luego se purificó con gas nitrógeno para eliminar fosgeno sin reaccionar. La mezcla purificada se filtró para recuperar 48 gramos de un sólido blanco. Este sólido se recristalizó en dimetil formamida para proporcionar el producto deseado dímero de 5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il- isocianato.

Ejemplo 6

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

Se introduce una mezcla de dímero de 5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il isocianato (9,5 gramos), el dimetil acetal de 2-metilaminoacetaldehído (5,8 gramos) y benceno (60 ml) en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico y condensador de reflujo. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante un período de aproximadamente 15 minutos. Luego de este tiempo la mezcla se despoja de benceno bajo presión reducida para proporcionar un producto sólido como el residuo. Este producto se recristaliza en heptano para proporcionar el producto deseado el dimetil acetal de 2-(1-metil-3-(5-trifluormetil-

1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido}acetaldehido que tiene un punto de fusión de 101 a 102°C.

Ejemplo 7

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

Se introdujeron el dimetil acetal de 2-(1-metil-3-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureido}acetaldehido (15 gramos), agua (400 ml) y ácido clorhídrico (4 ml) 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 minutos. 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 una mezcla de acetato de etilo ión hexano para proporcionar el producto deseado 1-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona que tiene un punto de fusión de 136 a 138°C.

Ejemplo 8

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

Se introducen 1-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-hidroxi-1,3-imidazolidin-2-ona (0,05 mol), anhídrido acético (6 ml), ácido acético (20 ml) y ácido toluensulfónico (0,1 gramo) en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico y termómetro. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante un período de aproximadamente 24 horas.

Luego de ese tiempo se agrega agua (200 ml) a la mezcla de reacción. La mezcla resultante luego se extrae con éter. El extracto de éter se lava con carbonato de sodio acuoso y se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. La solución secada luego se filtra y se despoja de solvente bajo presión reducida para proporcionar un residuo sólido. Este residuo sólido se recristaliza en una mezcla de agua-metanol para proporcionar el producto deseado 1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-acetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona como un sólido cristalino que tiene un punto de fusión de 72 a 74°C.

Compuestos adicionales de la presente invención que pueden prepararse mediante los procedimientos de los ejemplos precedentes son 1-(5-héxil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-etil-5-acetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-propioniloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-butanoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-pentil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-etil-5-acriloiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-propil-5-cloroacetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alil-5-ciclohexilcarboniloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-clorometil-5-acetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-propargil-5-(3-metilbenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(4-clorobenzoiloxi)-

1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(1,1-dimetilprop-2-inil)-5-(4-metoxibenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(4-trifluorometilbenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(4-metiltiobenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-etil-5-acetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-etil-5-metoxiacetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-3-metilfenil-acetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-propinoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-propil-5-(3-cianobenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-s-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-propil-5-(4-nitrobenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-t-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-propil-5-benzoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-trifluormetil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-propil-5-benzoiloxi-1,3-imidazolidin-ona, 1-(5-etil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-etil-5-acetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-propil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-propil-5-propanoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-butil-5-butanoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-pentil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-pentil-5-pentanoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-hexil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-hexil-5-hexanoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-cicloheptil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-but-3-enil-5-pent-4-enoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-but-2-enil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-pent-4-enil-5-hex-4-enoilo-

xi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-pent-3-enil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-
3-hex-5-enil-5-alfa-cloroacetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-
hex-4-enil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-alfa-cloroetil-5-beta-bromo-
butanoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-beta-cloroetil-1,3,4-tia-
diazol-2-il)-3-iodometil-5-gama-cloropentanoiloxi-1,3-imidazoli-
din-2-ona, 1-(5-gama-cloropropil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-trifluor-
metil-5-omega-clorohexanoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-bro-
mometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-beta-cloroetil-5-alfa-iodoaceti-
loxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-beta-bromoetil-1,2,4-tiadiazol-
2-il)-3-gama-bromopropil-5-ciclopropilcarboniloxi-1,3-imidazoli-
din-2-ona, 1-(5-triclorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-gama-bro-
mohexil-5-ciclobutilcarboniloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-ome-
ga-clorohexil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-beta-clorohexil-5-ciclo-
pencilcarboniloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-etoxi-1,3,4-tia-
diazol-2-il)-3-(1,1-dietilprop-2-inil)-5-cicloheptilcarboniloxi-
1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-butoxi-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-(1,1-
dipropilpro-2-inil)-5-(2-etilbenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona,
1-(5-hexiloxi-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(3-propilbenzoilo-
xi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-etiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-
3-metil-5-(4-hexilbenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-pro-
piltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(3-etoxibenzoiloxi)-1,3-
imidazolidin-2-ona, 1-(5-pentiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-
5-(4-butoxibenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-hexiltio-
1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(4-hexiloxibenzoiloxi)-1,3-imida-
zolidin-2-ona, 1-(5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-

5-(4-bromobenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-propilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(4-iodobenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-pentilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(4-fluorbenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-hexilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(2,4-diclorobenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(2,4,6-triclorobenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-propilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(3,4-dibromobenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-butilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(4-trifluormetilbenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-hexilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(4-clorometilbenzoiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-isopropil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-alquiltiobenzoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-isopropil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-propiltiobenzoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-isopropil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-pentiltiobenzoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-isopropil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-hexiltiobenzoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-butinoiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-pent-4-iniloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-hex-4-iniloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-beta-metoxipropioniloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-gama-metoxibutaniloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-delta-metoxipentaniloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-

metil-5-beta-etoxipropioniloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-propoxiacetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-butoxiacetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-hexiloxiacetiloxi-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(3,4-diclorofenilacetiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(4-trifluormetilfenilacetiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(2-metil-4-clorofenilacetiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(3-metiltiofenilacetiloxi)-1,3-imidazolidin-2-ona, 1-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metil-5-(2-metoxifenilacetiloxi)-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 composiciones 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, o polvos humectables; o pueden ser líquidos tales como soluciones, aerosoles, o concentrados emulsionables.

Por ejemplo, pueden prepararse polvillos moliendo y mez-

clando el compuesto activo con un portador inerte sólido tal como talcos, arcillas, sílices, pirofilita, y similares. Pueden prepararse formulaciones granulares impregnando el compuesto, generalmente disuelto en un solvente apropiado, sobre y dentro de portadores granulados tales como atapulguitas o vermiculitas, generalmente de una gama de tamaño de partícula de aproximadamente 0,3 a 1,5 mm. Polvos humectables, que pueden dispersarse en agua o aceite hasta 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 querosene 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, composiciones herbicidas líquidas preferidas son concentrados emulsionables, que comprenden un compuesto activo de acuerdo con la presente invención y como el portador inerte, un solvente y un emulsionante. Tales concentrados emulsionables pueden extenderse con agua y/o aceite hasta cualquier concentración deseada de compuesto activo para aplicación como rocíos al sitio de la infestación de maleza. Los emulsionantes más comunes 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 inverti-

da (agua en aceite) para aplicación directa a infestaciones de malezas.

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 9

Preparación de un Polvillo

Producto del Ejemplo 4	10
Talco en polvo	90

Los ingredientes precedentes se mezclan en una moladora-mezcladora mecánica y se muelen hasta obtener un polvillo homogéneo de libre fluidez 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 nuevos compuestos de la presente invención en las composiciones herbicidas variará ampliamente con el tipo de formulación y el propósito para el cual están designadas, 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 tales substancias adicionales 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 antes aquí. Estos otros materiales pueden comprender de aproximadamente 5% a aproximadamente 95% de los ingredientes activos de 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 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, no tienen ningún valor económico, e interfieren con la producción de cultivos, con el crecimiento de plantas ornamentales, y con el bienestar del ganado. Son conocidos muchos tipos de malezas, incluyendo anuales tales como chual, chual americano, carricera, garranchuelo, mostaza salvaje, mastuerzo, bállico, hier-

**POOR
QUALITY**

ba de ganso, pamplina, avena salvaje, verbascó, verdolaga, hierba de corral, pimienta de agua, centinodea, cadillo, alforfón salvaje, coquia, alfalfa, zizaña del maíz, ambrosia, cerraje, maleza del café, crotón, cufea, cúscata, fumaria, zuzón, ortiga del cáñamo, tártago, espérgula, emex, arroz de jungla, maleza acuática, hinojo, maleza de carpeta, dondiego de día, paja de cama, lenteja, nayade, hierba bromo, paniza otoñal, mora, carpe, panizo, maleza del agua, maleza del té, nabo salvaje y bálago; bienales tales como zanahoria salvaje, matricaria, avena salvaje, manzanilla, bardana; candelaria de polilla, y cardo de estrella púrpura; o perennes tales como vallico blanco, ballico 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, linaria, milenrama, aster, belcho, vernonia, sesbania, junco, sepadaña, berro del invierno, ortiga del caballo, juncia de la nuez, vencesigo y vania segadera.

Similarmente, tales malezas pueden clasificarse como de hoja ancha o malezas herbáceas. Es económicamente deseable controlar el crecimiento de tales malezas sin dañar las plantas beneficiosas o el ganado.

Los nuevos compuestos de la presente invención son particularmente valiosos para el control de 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 las especies de malezas particulares, el clima, el tipo de tierra, el método de aplicación, y la clase de plantas beneficiosas en la misma área y similares. Así, mientras que la aplicación de hasta solamente aproximadamente 70 ó 140 gramos de compuesto activo por hectárea puede ser suficiente para un buen control de una infestación liviana de malezas que crecen bajo condiciones adversas, la aplicación de 11,2 kg o más de un compuesto activo por hectárea puede ser requerida por un 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 mediante muchas de las técnicas de ensayo establecidas conocidas en el arte, tales como ensayo de pre- y post-emergencia.

La actividad herbicida de los compuestos de la presente invención se demostró mediante experimentos llevados a cabo para el control de pre-emergencia de una variedad de malezas. En estos experimentos pequeños tiestos plásticos de invernadero llenados con tierra seca se sembraron con las diversas semillas de malezas. Veinticuatro horas después o menos después de sembrar los tiestos se rociaron con agua hasta que la tierra estaba húmeda y el compuesto de ensayo formulado como una emulsión acuosa de una solu-

ción 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 fueron provistos con calor suplementario según fue requerido y regado diario o más frecuente. Las plantas se mantuvieron bajo estas condiciones durante un período de aproximadamente 15 a 21 días, luego de lo cual se valorizó la condición de las plantas y el grado del 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 = muerte. La efectividad de los compuestos se demuestra mediante los siguientes datos:

TABLA I

VALORACION DEL DAÑO

<u>Especies de Maleza</u>	Producto del Ejemplo 4		
	Concentración (Kilogramos por Hectárea)		
	<u>4,48</u>	<u>1,12</u>	<u>0,28</u>
Juncia de Nuez Amarilla	10	8	5
Avena Salvaje	10	10	9
Mora	9	9	8
Verbasco	10	10	9
Hierba Johnson	10	10	10
Chual	10	10	10
Mostaza	10	10	10
Carricera Amarilla	10	10	10
Hierba de Corral	10	10	10

Garranchuelo	10	10	10
Hierba Bromo	10	10	10
Dondiego de Día	10	10	10

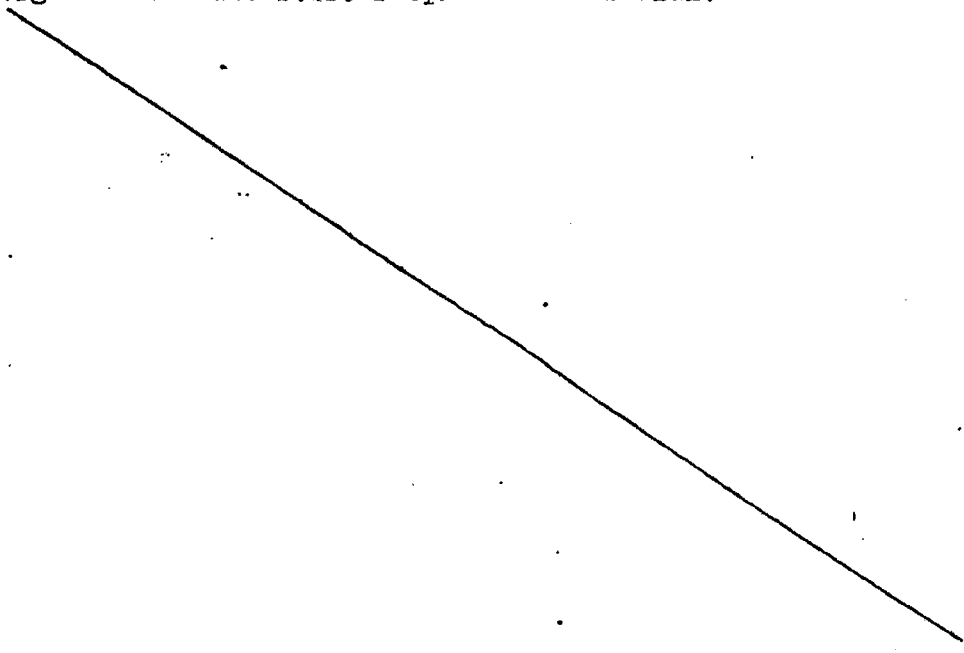
La actividad herbicida de los compuestos de la presente invención también se demostró mediante experimentos llevados a cabo para el control de post-emergencia de una variedad de malezas. En estos experimentos el compuesto a ser ensayado se formuló como una emulsión acuosa y se roció a la dosis indicada 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 valorizó en la escala descripta antes de 0 a 10. La efectividad de los compuestos se demuestra mediante los siguientes datos:

TABLA II
VALORACION DEL DAÑO

<u>Especies de Malezas</u>	Productos del Ejemplo 4		
	4,48	1,12	0,28
Juncia de Nues Amarilla	10	10	4
Avena Salvaje	10	10	10
Mora	10	10	10
Chual	10	10	10

Hierba Johnson	10	10	10
Correhuela	10	9	10
Mostaza	10	10	10
Carricera Amarilla	10	10	10
Hierba de Corral	10	10	10
Garranchuelo	10	10	10
Dondiego de Día	10	10	10

La presente solicitud, que corresponde a las presentas en Estados Unidos de América, el 14 de Abril de 1.975, bajo el nº 567.468, el 25 de Abril de 1.975, bajo el nº 571.466, el 30 de Abril de 1.975, bajo el nº 573.188 y el 13 de Junio de 1975 bajo el nº 587.006, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



REIVINDICACIONES

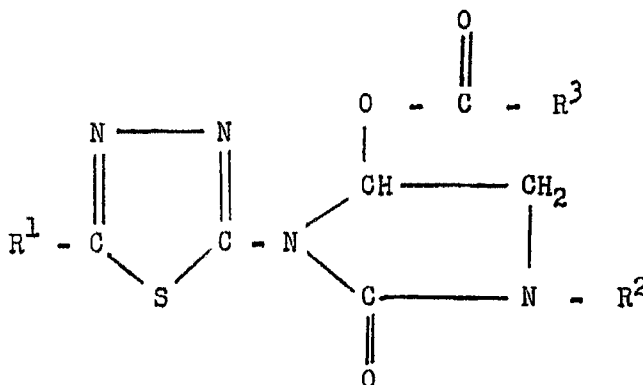
5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

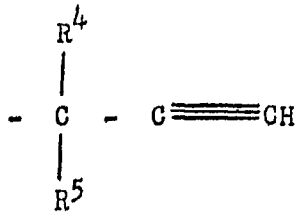
1ª.- Procedimiento para preparar 1-tiadiazolil-5-acilimidazolidinonas de la fórmula:

15



20

en donde R¹ se selecciona del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, alquenilo, haloalquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfonilo y alquilsulfinilo; R² se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, haloalquilo y

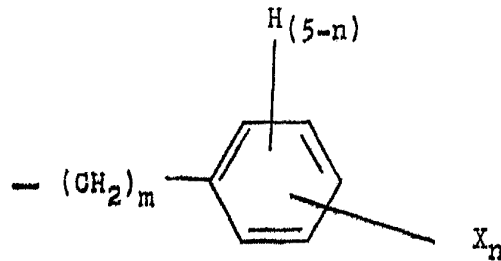


5

en donde R^4 y R^5 son cada una seleccionada del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo; y R^3 se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, haloalquilo, alquinilo, alcoxialquilo, cicloalquilo y

10

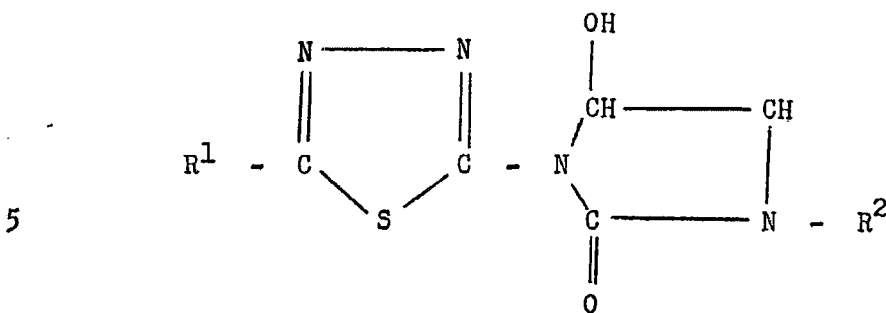
15



20

en donde X se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alcoxi, halógeno, haloalquilo, alquiltio, nitro y ciano; n es un entero de 0 a 3; y m es el entero 0 ó 1; que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula:

26-12-75



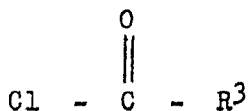
en donde R^1 y R^2 son como se han descrito antes aquí,
con un anhídrido de ácido de la fórmula:

10



o con un haluro de ácido de la fórmula:

15



en donde R^3 es como se ha descrito antes aquí.

2^a.- El procedimiento de la reivindicación 1^a,
en donde el primer reactivo identificado se hace reaccio-
nar con el anhídrido de ácido descrito en presencia de
una cantidad catalítica de ácido p-toluenosulfónico.

20

3^a.- El procedimiento de la reivindicación 1^a,
en donde el primer reactivo identificado se hace reaccio-
nar con el haluro de ácido descrito en presencia de un
aceptor de ácido.

25

4^a.- El procedimiento de la reivindicación 3^a,

en donde el aceptor de ácido es una amina terciaria.

5^a.- Procedimiento para preparar 1-tidiazolil-5-
-acilimidazolidinonas.

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

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

Madrid, - 7 ENE. 1976

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.

26-12-75

fb.