



Case 2303

340841

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE 1,3,4-TIADIAZOL-5(4H)-ONA", a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

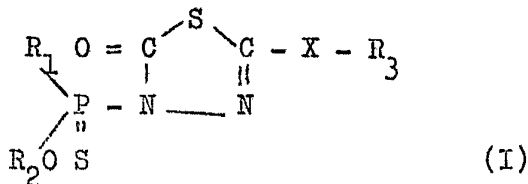
- La presente invención se relaciona con nuevos derivados de 1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona, con procedimientos para su producción y con composiciones plaguicidas tales como desinfectantes para el suelo, como así también composiciones acaricidas e insecticidas que contienen estos nuevos compuestos como ingredientes activos. También se relaciona con procedimientos para la desinfección del suelo y para combatir plagas, tales como insectos y ácaros, usando los nuevos compuestos o composiciones que los contienen.
5. Se relaciona además con procedimientos para la produc-
- 10.



340841

ción de las nuevas composiciones.

Se ha comprobado que los derivados de 1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona, de la fórmula general I:



5.

10.

15.

20.

donde R₁ representa un radical alquilo o alcoxilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcoxilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, un radical haloalcoxilo que tiene 2 a 4 átomos de carbono o el radical fenilo, R₂ representa un radical alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono o un radical haloalquilo que tiene 2 a 4 átomos de carbono, R₃ representa un radical alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un radical alcoxialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono o un radical alquiltioalquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono, y X representa oxígeno o azufre, tienen excelentes propiedades fungicidas (para el suelo), insecticidas, acaricidas y particularmente nematocidas, de manera que son valiosos, en particular, para la desinfección del suelo. Los nuevos compuestos son también apropiados para combatir plagas



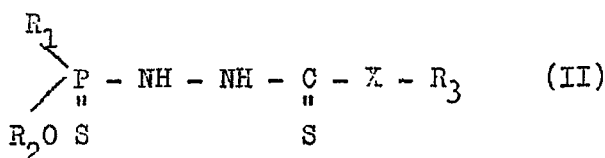
340841

que afectan almacenes y a la salud.

Como substituyentes halógeno de los radicales alcoxilo y alquilo R_1 y R_2 respectivamente, debe entenderse bromo, flúor y en particular cloro.

5. Bajo la expresión "desinfección del suelo" debe entenderse aquí la destrucción de insectos y hongos que viven en el suelo y en particular de nematodos.

- De acuerdo con la presente invención, se obtiene los nuevos derivados de 1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona de la fórmula general I, haciendo reaccionar un éster de ácido tiocarbáxico de la fórmula general II:
- 10.



15. donde R_1 , R_2 , R_3 y X tienen los mismos significados indicados para la fórmula I. con fosgeno, llevándose a cabo la reacción en presencia de un solvente o diluyente que es inerte para los componentes de la reacción y dentro de una gama de temperatura de 0 a 100°C. Se agrega fosgeno a la reacción ya sea como
20. gas o disuelto en un solvente inerte, a temperaturas comprendidas entre 0 y 30°C. Al completarse la adición de fosgeno, se calienta la mezcla de reacción hasta 30 a 100°C,



340841

y de preferencia 30 a 80°C. Se puede fijar cualquier cloruro de hidrógeno, que se forma durante la reacción, mediante una amina terciaria tal como trietilamina, piridina, etc.

5. Solventes o diluyentes apropiados para el procedimiento de acuerdo con la presente invención, son principalmente hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno o hidrocarburos clorados, tales como clorobenceno y cloroformo.
10. Como ésteres de ácido tiocarbazico de la fórmula general II, para el procedimiento de acuerdo con la presente invención, se pueden usar los ésteres metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, 2-metoxietílico, 2-etoxietílico, 2-isopropoxietílico, los ésteres butílico, amílico y hexílico de los siguientes ácidos monotiocarbazicos:
 15. ácido 3-dimetoxi-fosfinotioil-tiocarbazico,
 - ácido 3-dietoxi-fosfinotioil-tiocarbazico,
 - ácido 3-di-isopropoxi-fosfinotioil-tiocarbazico;
 - ácido 3-(bis-2'-metoxietoxi-fosfinotioil)-tiocarbazico;
 20. ácido 3-(bis-2'-cloroetoxi-fosfinotioil)-tiocarbazico;
 - ácido 3-(metilmetoxi-fosfinotioil)-tiocarbazico,
 - ácido 3-(metiletoxi-fosfinotioil)-tiocarbazico,
 - ácido 3-(fenilmetoxi-fosfinotioil)-tiocarbazico,
 - ácido 3-(feniletoxi-fosfinotioil)-tiocarbazico,



340841

como así también de los siguientes ácidos ditiocarbazicos:

- ácido 3-dimetoxi-fosfinotioil-ditiocarbazico,
- ácido 3-dietoxi-fosfinotioil-ditiocarbazico,
- ácido 3-di-isopropoxi-fosfinotioil-ditiocarbazico,
- 5. ácido 3-(bis-2'-metoxi-etoxi-fosfinotioil)-ditiocarbazico,
- ácido 3-(bis-2'-cloroetoxi-fosfinotioil)-ditiocarbazico,
- ácido 3-(metilmetoxi-fosfinotioil)-ditiocarbazico,
- ácido 3-(metiletexi-fosfinotioil)-ditiocarbazico,
- ácido 3-(fenilmetoxi-fosfinotioil)-ditiocarbazico,
- 10. ácido 3-(feniletexi-fosfinotioil)-ditiocarbazico.

Los ésteres de los ácidos monotiocarbazicos son totalm
totalmente los O-ésteres.

Se obtiene los ésteres de ácido monotiocarbazicos
de la fórmula II, haciendo reaccionar una 2-fosfinotioil

- 15. hidrazida correspondientemente substituida, con un xantogena-
to de la fórmula general $R_3O - \underset{S}{\underset{|}{C}} - S - K$ mientras se separa

por escisión el sulfuro de potasio, o haciendo reaccionar
una hidrazida de esta clase con un compuesto de la fórmula

- 20. general $R_3 - O - \underset{S}{\underset{|}{C}} - S - CH_2 - COO Na$ mientras se separa

por escisión ácido tioglicólico. Se obtiene directamente los
ésteres de ácido ditiocarbazico, haciendo reaccionar una
2-fosfinotioil hidrazina correspondientemente substituida

- 25. con bisulfuro de carbono, hidróxido de potasio y un agente

340841



alquilante, de preferencia un haluro de alquilo. Se puede obtener los ésteres de ácido mono- y también di-tiocarbazico, haciendo reaccionar un haluro de fosfinotioilo con un éster de ácido tio o ditiocarbazico en presencia de un aceptante de ácido.

5.

En efecto, se sabe que se puede ciclizar con fosgeno, para formar tiadiazolonas, los ésteres de ácido tio y ditio carbazicoinsustituídos en la posición 3. Esto es relativamente fácil de comprender, puesto que el grupo

10.

amino no substituido de estos carbazinos tiene un carácter fuertemente básico según queda demostrado, por ejemplo, en la formación de sales con ácidos minerales y por lo tanto es un punto apropiado de ataque para el haluro de ácido carbónico Guha and Guha, C.A. 21 3199⁷; Z. 1927 II 1705; J. Ind. Chem.

15.

Soc. 4, 239 (1927)3.

Sin embargo, en los ésteres de ácido 3-fosfinotioil-tio- y di-tiocarbazico de la fórmula II, hay amidas de fósforo que no tienen propiedades básicas, de manera que no era de esperar una reacción adicional con un haluro de ácido.

20.

En consecuencia, era totalmente imposible prever el cierre de anillo de avance suave que conduce a los compuestos de la fórmula I.

En el estado purificado, los nuevos derivados de tiadiazol-5(4H)-ona de la fórmula general I son aceites

25.

incoloros que se disuelven bien en solventes orgánicos pero que son insolubles en agua. Los nuevos compuestos



340841

tienen una toxicidad solamente muy leve para las plantas y para los animales de sangre caliente, por cuya razón su uso es de máxima importancia en la protección de plantas y almacenes, y también para combatir plagas que afectan la salud.

5. Se mejora el campo de acción de las sustancias activas mencionadas, y en particular la acción insecticida y acaricida, mezclándolas con sinergistas y auxiliares que tienen una acción similar, tal como éster dibutílico de ácido succínico, butóxido de piperonilo, aceite de oliva, aceite de maní, etc. En la misma manera, se puede ampliar substancialmente la acción insecticida y adaptarla a determinadas circunstancias, mediante la adición de otros insecticidas tales como los ésteres y amidas de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido tio y ditioposfórico, ésteres de ácido carbámico, hidrocarburos halogenados, análogos de sustancia activa DDT, piretrinas y sus sinergistas.
- 10.
- 15.

20. Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar el procedimiento de la presente invención. A menos que se indique lo contrario, las partes están indicadas aquí como partes en peso y las temperaturas están indicadas en °C.



340841

EJEMPLO 1

2-Etoxi-4-(dietoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona.

- Gota a gota se agrega 715 partes en volumen de una solución de fosgeno en benceno que contiene 240 partes de fosgeno, a una solución de 432 partes de éster O-etílico de ácido 3-dietoxi-fosfinotioil tiocarbazico (p.f. 58-59°C) en 800 partes en volumen de benceno anhidro mientras se enfría levemente, llevándose a cabo la adición con tanta rapidez que la temperatura de reacción permanece entre 10 y 20°C. Se agita el total durante 16 h. a la temperatura ambiente y se le calienta entonces gradualmente, dentro de 1 h. hasta la temperatura de reflujo. Después de mantener a reflujo durante 1 h., se separa el solvente por destilación y se agrega 500 partes de agua al residuo. Se retoma en éter el aceite que se separa, se extrae la solución etérea primeramente con solución diluida de bicarbonato de sodio y luego con agua, y se seca sobre sulfato de sodio. Después de separar el éter por destilación, se fracciona el residuo bajo pronunciada presión reducida. A 120-122°C. /0,05 Torr destilan, bajo la forma de un aceite incoloro, 410 partes de 2-etoxi-4-(dietoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona.



340841

EJEMPLO 2

2-Metiltio-4-(dietoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona

- Sin enfriamiento externo se agrega rápidamente 80 partes en volumen de una solución de fosgeno en benceno que contiene 20 partes de fosgeno, a una lechada de 28 partes de éster metílico de ácido 3-dietoxi-fosfinotioil-ditio-carbazico (p.f. 104-105°C) en 100 partes en volumen de benceno anhidro. La temperatura de la mezcla aumenta desde 16 a 28°C y, mientras se desprende gas, se forma primera-
- 5.
- 10.
- 15.
- mente una solución amarilla la cual se vuelve sin embargo incolora después de 1 h. Se separa entonces por destilación el fosgeno y benceno en exceso bajo presión reducida de chorro de agua. Al trabajar este producto adicionalmente de acuerdo con el Ejemplo 1, se obtiene 21 partes de 2-metiltio-
- 15.
- 4-(dietoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona bajo la forma de un aceite incoloro. Tiene un punto de ebullición de 123-124°C/0,02 Torr (rendimiento 70%).

EJEMPLO 3

2-Isopropoxi-4-(dietoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-

20. ona

Entre 5 y 15°C se introduce 170 partes de fosgeno en una solución enfriada de 355 partes de éster O-isopropílico



340841

de ácido 3-dietoxi-fosfinotioil-tiocarbazico (p.f. 81-82°C) en 1000 partes en volumen de benceno anhidro. Se agita el total durante 2 h. a la temperatura ambiente, se calienta entonces dentro de 1 h. hasta la temperatura de reflujo,

5. y se le mantiene entonces a reflujo durante 1 h. Al trabajar este producto adicionalmente de acuerdo con el Ejemplo 1, se obtiene 315 partes (rendimiento 81%) de 2-isopropoxi-4-(dietoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona bajo la forma de un aceite incoloro. Tiene un punto de ebullición de
10. 124°C/0,04 Torr.

EJEMPLO 4

2-(2'-Metoxi-etoxi)-4-(dimetoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona.

15. Se introduce 33 partes de fosgeno en una lechada de 69 partes de éster O-(2'-metoxi-etílico) de ácido 3-dietoxi-fosfinotioil-tiocarbazico (p.f. 67 - 68°C) en 200 partes en volumen de benceno anhidro. La temperatura aumenta a 30°C y se forma una solución clara, amarilla. El color desaparece por calentamiento a la temperatura de reflujo. Al
20. trabajar este producto adicionalmente de acuerdo con el Ejemplo 1, se obtiene 70 partes de 2-(2'-metoxi-etoxi)-4-(dimetoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona bajo la forma de un aceite de color amarillo pálido al cual no se

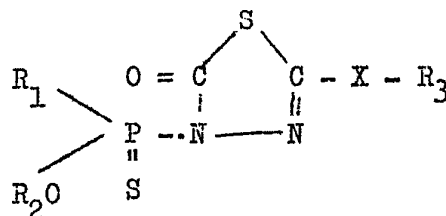


340841

puede destilar sin descomposición. El rendimiento de producto crudo es 93%.

Se obtiene los compuestos de la fórmula general I

5.



10.

indicados en la siguiente tabla, mediante los métodos descritos en los Ejemplos 1 a 4, haciendo reaccionar con fosgeno los correspondientes ésteres de ácido tio- o ditiocarbá-zico.



340841



Nº.	R ₁	R ₂	R ₃	X	Punto de ebullición o punto de fusión	Rendimiento %
	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	O	no destilable	
	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	S	no destilable	
5.	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	O	104-106°/0,005 Torr	71
	CH ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅	O	115-117°/0,007 Torr	30
	CH ₃ O	CH ₃	n C ₃ H ₇	O	131-132°/0,008 Torr	52
	CH ₃ O	CH ₃	iso C ₃ H ₇	O	113-114°/0,005 Torr	70
	CH ₃ O	CH ₃	n C ₄ H ₉	O	125°/0,001 Torr (destilación molecular)	85(crudo)
10.	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	S	140-142°/0,02 Torr	37
	CH ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅	S	125°/0,001 Torr (destilación molecular)	94(crudo)
	CH ₃ O	CH ₃	n C ₃ H ₇	S	125°/0,001 Torr (destilación molecular)	91(crudo)
	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃ OC ₂ H ₄	S	140°/0,005 Torr	
15.	CH ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄	S	140°/0,01 Torr	
	CH ₃ O	CH ₃	iso C ₃ H ₇ OC ₂ H ₄	O	130°/0,002 Torr (destilación molecular)	94(crudo)
	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃ SC ₂ H ₄	S		
	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	CH ₃	O	115-116°/0,03 Torr	65
20.	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	n C ₃ H ₇	O	128-130°/0,05 Torr	68
	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	n C ₄ H ₉	O	131-132°/0,03 Torr	65
	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	iso C ₄ H ₉	O	130-131°/0,015 Torr	72
	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	sec. C ₄ H ₉	O		50(crudo)
25.	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	n C ₅ H ₁₁	O	137-139°/0,003 Torr	73
	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	n C ₆ H ₁₃	O	156°/0,001 Torr	67



340841

	22.	C_2H_5O	C_2H_5	C_2H_5	S	133-134°/0,01 Torr	74
	23.	C_2H_5O	C_2H_5	n C_3H_7	S	125°/0,0005 Torr	95(crudo)
	24.	C_2H_5O	C_2H_5	iso C_3H_7	S	126-127°/0,008 Torr	66
	25.	C_2H_5O	C_2H_5	$CH_3O-C_2H_4$	O	142°/0,015 Torr	73
5.	26.	C_2H_5O	C_2H_5	$C_2H_5OC_2H_4$	O	140°/0,005 Torr	
	27.	C_2H_5O	C_2H_5	iso $C_3H_7OC_2H_4$	O	140-142°/0,2 Torr	74
	28.	C_2H_5O	C_2H_5	$CH_3OC_2H_4$	S	140°/0,005 Torr	
	29.	C_2H_5O	C_2H_5	$C_2H_5OC_2H_4$	S	140°/0,01 Torr	
	30.	C_2H_5O	C_2H_5	iso $C_3H_7OC_2H_4$	S	140°/0,01 Torr	
10.	31.	C_2H_5O	C_2H_5	$C_2H_5SC_2H_4$	S		
	32.	C_2H_5O	C_2H_5	iso $C_3H_7SC_2H_4$	S		
	33.	iso C_3H_7O	iso C_3H_7	CH_3	O	112-116°/0,015 Torr	88
	34.	iso C_3H_7O	iso C_3H_7	iso C_3H_7	O	122-124°/0,004 Torr	55
	35.	iso C_3H_7O	iso C_3H_7	CH_3	S	50-51°	
15.	36.	iso C_3H_7O	iso C_3H_7	$CH_3SC_2H_4$	S		
	37.	$CH_3OCH_2CH_2O$	$CH_3OCH_2CH_2$	CH_3	O	no destilable	
	38.	$CH_3OCH_2CH_2O$	$CH_3OCH_2CH_2$	$CH_3SC_2H_4$	S		
	39.	$CICH_2CH_2O$	$CICH_2CH_2$	CH_3	O	135°/0,005 Torr	
20.	40.	$CICH_2CH_2O$	$CICH_2CH_2$	CH_3	S	no destilable	
	41.		C_2H_5	CH_3	S	no destilable	
	42.		C_2H_5	iso C_3H_7	S	135°/0,005 Torr	



= 14 =

340841

- Se usan las nuevas sustancias activas bajo la forma de agentes sólidos o líquidos tanto para la desinfección del suelo como para combatir insectos y arañas. Para la desinfección del suelo son particular-
5. mente apropiados aquellos agentes que aseguran una distribución pareja de la sustancia activa a través de toda una capa de tierra de 15 a 25 cm de profundidad. Además, se puede restringir la aplicación a agujeros y surcos para plantación, en cuyo caso se logra una suficiente acción
10. protectora con una cantidad reducida de sustancia activa. Las nuevas sustancias activas son estables, no causan irritación a la piel y a las membranas mucosas y por lo tanto se las puede aplicar a la tierra a la cual se desea tratar, por ejemplo mezclándolas con ella, vertiéndolas
15. sobre ella, mediante inyección, etc., bajo la forma de agentes de riego, granulados, dispersiones y soluciones. El modo de aplicación y la forma del agente dependen particularmente del tipo de plaga del suelo que se desea combatir y las condiciones climáticas y de la tierra. Puesto
20. que las nuevas sustancias activas no son fitotóxicas y no ejercen efecto adverso sobre la germinación de las semillas, se las puede aplicar sin consideración a el denominado tiempo de espera y a plantaciones ya establecidas.

Para combatir insectos y arañas, se aplica las

25. sustancias activas de la fórmula general I bajo la forma



= 15 =

340841

- de polvos o agentes de regado, granulados, dispersiones, soluciones y aerosoles. En la manera conocida se produce los desinfectantes del suelo y agentes insecticidas de acuerdo con la presente invención, mezclando y moliendo
5. intimamente las sustancias activas son portadores apropiados, opcionalmente con la adición de agentes o solventes dispersantes que son inertes para las sustancias activas. Se obtiene las dispersiones mencionadas más arriba a partir de concentrados de sustancia activa tales como polvos
10. humectables, pastas, emulsiones, por dilución con agua hasta la concentración deseada de la sustancia activa para el uso.

- La concentración de sustancia activa en los agentes de acuerdo con la presente invención está comprendida
15. entre 0,01 y 80%, y en particular entre 10 y 80%. Además de las sustancias activas, los agentes de esta clase pueden contener también otras sustancias biocidas activas tales como otros nematocidas, fungicidas e insecticidas, y también bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos, etc.
20. Para la desinfección del suelo, se puede mezclar con las formas de aplicación sólidas, sustancias que tienen gran solubilidad en agua y citrato, fertilizantes, sustancias activadoras del crecimiento de las plantas o herbicidas. Para esta finalidad resulta también ventajoso usar como
25. solvente hidrocarburos halogenados tales como 1,2-dibromo-3-



340841

dicloropropano, mezclas de 1,2-dicloropropano y 1,3-dicloropropano, cuya acción nematocida instantánea es un complemento valioso para la acción duradera de las sustancias activas de la presente invención.

5. Las siguientes formas de aplicación sirven para ilustrar la presente invención; a menos que se indique lo contrario, las partes están indicadas como partes en peso.

Polvo

10. Para producir (a) un polvo al 10% y (b) un polvo al 2%, se usa las siguientes sustancias:

a) 10 partes de 2-etoxi-4-(dietoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona,

5 partes de ácido silícico altamente dispersado,
85 partes de talco.

15. b) 2 partes de 2-metiltio-4-(dietoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona,

1 parte de ácido silícico altamente dispersado,
97 partes de talco.

20. Se mezcla y se muele las sustancias activas con los portadores. Los polvos así obtenidos son apropiados por ejemplo para combatir cucarachas y hormigas en el hogar. Para desinfectar al suelo, se puede también introducir en el suelo estos polvos.

Agente de regado

25. Para producir un agente de regado al 25%, se usa



340841

las siguientes substancias:

- 25 partes de 2-isopropoxi-4-(dietoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona,
0,25 partes de una combinación emulsionante (glicol alquilarilpolietilónico, sulfonato de alquilarilo, sal de calcio).
5. 50 partes de tierra de infusorios,
24,75 partes de sulfato de calcio (acuoso).

Se mezcla intimamente la substancia activa con el emulsionante y la tierra de infusorios, y se introduce luego mezclando el sulfato de calcio. Se obtiene un agente de regado que es particularmente apropiado para la desinfección del suelo.

10.

Polvo humectable

15. Para producir (a) un polvo humectable al 10%, se utilizan los siguientes componentes:
- a) 50 partes de 2-(2'-metoxi-otoxi)-4-(dimetoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona,
5 partes de condensado de ácido naftalen sulfónico
20. ácido bencensulfónico/formaldehido,
5 partes de tiza de Champagne,
20 partes de tierra de infusorios,
15 partes de caolín,
5 partes de sal de sodio de oleoil metil taurida.
25. b) 10 partes de 2-metoxi-4-(dimetoxi-fosfinotioil)-1,3,

340841



- 4-tiadiazol-5-(4H)-ona,
3 partes de una mezcla de las sales de sodio de sulfatos de alcohol graso saturado,
5 partes de condensado de ácido naftalen sulfónico/formaldehido,
5. 82 partes de caolín.

Se mezcla intimamente las sustancias activas con los aditivos en mezcladores apropiados, y se las muele en molinos y rodillos correspondientes. Se obtiene
10. polvos humectables a los cuales se puede diluir con agua hasta cualquier concentración deseada. Se puede usar estas suspensiones tanto para la desinfección del suelo como para combatir garrapatas en animales domésticos.

Concentrado en emulsión

15. Para producir un concentrado en emulsión al 25% se mezcla entre si:
25 partes de 2-propoxi-4-(dimetoxi-fosfinotioil)-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-ona,
2,5 partes de epiclorhidrina,
20. 5 partes de una combinación emulsionante (glicol alquilaril polietilénico/sulfonato de alquilarilo, sal de calcio),
67,5 partes de xileno,

= 19 =



340841

Se puede diluir este concentrado con agua para formar emulsiones que tienen concentraciones apropiadas para la protección de plantas y almacenes. Estas emulsiones son particularmente apropiadas para combatir garrapatas en animales domésticos.

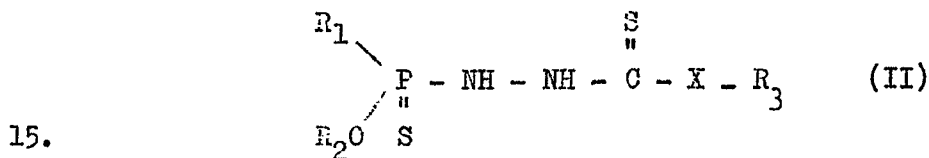
5.

= .. =



340841

- total de 3 a 6 átomos de carbono o un radical haloalquilo que tiene 2 a 4 átomos de carbono, R_3 representa un radical alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un radical alcoialquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono o un radical alquiltioalquilo con un total de 3 a 6 átomos de carbono y
5. X representa oxígeno o azufre, caracterizado porque se hace reaccionar un éster de ácido tiocarbázcico de la fórmula general II
- 10.



- en la que R_1 , R_2 , R_3 y X tienen los mismos significados indicados para la fórmula I,
20. con fosgeno, llevándose a cabo la reacción en presencia de un solvente o diluyente que es inerte para los componentes de la reacción y dentro de una gama de temperatura de 0° a 100°C.

2. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de 1,3,4-tiadiazol-5(4)-ona
- 25.

340841



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, a 22 de Mayo de 1967

p.a.

DAIME ISEBIA

C. I.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ