

36530

Cas 5a-2874⁺ A

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	E-07 A-01
SUBCLASE	D N

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1,3,4-TIADIAZOLIL-(2)-UREAS", a favor de la firma suiza AGRIPAT S.A., residente en BASILEA (Suiza).

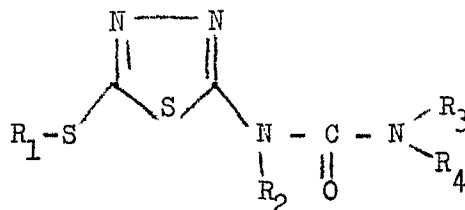
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1,3,4-tiadiazolil-(2)-ureas.

Las nuevas 1,3,4-tiadiazolil-(2)-ureas corresponden a la fórmula I:

5.



10.

En esta fórmula:

5. R_1 significa un radical de hidrocarburo con 6 átomos de carbono a lo sumo, alifático o cicloalifático, saturado o insaturado, substituido eventualmente en forma etérea o mediante halógeno,
10. R_2 significa hidrógeno, un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático inferior,
10. R_3 significa hidrógeno o un radical alquílico inferior,
15. R_4 significa un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático, saturado o insaturado, eventualmente substituido en forma etérea o mediante halógeno o un radical alcoxi inferior.

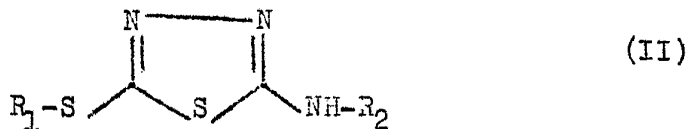
20. En la fórmula general I, son de comprender bajo radicales de hidrocarburo alifáticos R_1 , R_2 y R_4 , radicales rectilíneos o ramificados, en especial radicales alquílicos inferiores, como por ejemplo el radical metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, butílico secundario, tercibutílico e isobutílico, así como los radicales pentílico y hexílico, además radicales de hidrocarburo alifáticos simples, insaturados, como radicales alquénílicos y alquínílicos, por ejemplo el

25. radical alílico o metalílico, además radicales propenílico

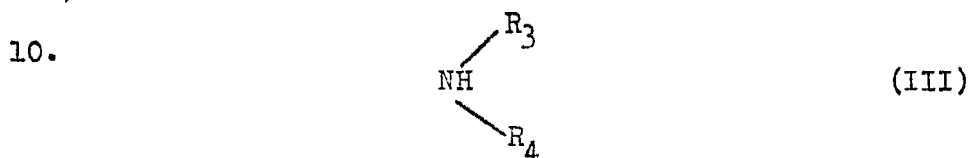
- propinílico, (propargílico) y alquilpropinílico. Tales radicales de hidrocarburos alifáticos pueden en el caso de R_1 y R_4 estar substituidos una o varias veces mediante halógeno, como fluor, bromo y/o yodo. Para una substitución etérea de los radicales alifáticos citados pueden entrar en consideración radicales alcoxi y alquiltio inferiores. Los radicales alquílicos inferiores forman asimismo la parte alquílica de los radicales alcoxi y alquiltio que se substituyen en forma etérea. En los
5. radicales alcoxi alquílicos y alquiltio alquílicos con ellos resultantes la suma de los átomos de carbono no debe exceder de preferencia de 6. Bajo radicales de hidrocarburos cicloalifáticos R_1 , R_2 y R_4 son de comprender de preferencia los radicales saturados, asimismo cicloalquílicos.
10. Un radical cicloalquílico R_1 y R_2 es menos cíclico y muestra 6 átomos de carbono a lo sumo, un radical cicloalquílico R_4 puede ser monocíclico o policíclico y mostrar hasta 10 átomos de carbono. Para ello pueden entrar en consideración los radicales siguientes: ciclopropilo,
15. 1-metilciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, biciclohexilo, bicicloheptilo, biciclooctilo, triciclononilo, tetraciclononilo.
- 20.

Las nuevas 1,3,4-tiadiazolil-(2)-ureas de la fórmula I se preparan según la presente invención al transformar un 2-amino-1,3,4-tiadiazol de la fórmula II:

25.



5. o con un éster de ácido halocarbónico o con fosgeno en presencia de un agente ligador de ácido, en un derivado de ácido carbónico y éste se hace reaccionar con una amina de la fórmula III



15. Como éster de ácido halocarbónico se utiliza de preferencia éster fenílico de ácido clorocarbónico y éster fenílico de ácido cloro-tiocarbónico. Con ello se obtienen por ejemplo los derivados de ácido carbónico siguientes:

20. éster de ácido N-[5-tio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-O-fenil-carbámico,
 éster de ácido N-[5-tio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-O-(S)-fenil-tio-carbámico,
 cloruro N-[5-tio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-carbamoílico
 en rendimientos casi cuantitativos.

25. Los ésteres fenílicos de los ácidos halocarbó-

nicos o bien halotiocarbónicos son conocidos o pueden prepararse según procedimiento conocido. Compárese: D.G. Crosby et al. [J. Am. Chem. Soc. 76, 4458 (1954)].

- Como agente ligador de ácido pueden entrar en consideración de preferencia aminas terciarias, como trialquilaminas, bases de piridina, etc. además hidróxidos y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Las temperaturas reaccionales se encuentran entre 0 y 150°C. La reacción de tales derivados de ácido carbámico con:
5. una amina primaria o secundaria de la fórmula III se efectúa a temperaturas entre -40 y 150°C, de preferencia entre 0 y 100°C. Se obtienen los derivados de urea según la invención en buen rendimiento y pureza elevada. Los nuevos compuestos son estables, solubles en disolventes orgánicos usuales, sin embargo difícilmente solubles en agua.
10. 15.

- El procedimiento descrito se realiza en presencia de disolventes o diluentes inertes frente a los participantes en la reacción. Pueden entrar en consideración por ejemplo los siguientes: hidrocarburos e hidrocarburos halogenados, alifáticos y aromáticos, como benceno, tolueno, xileno, cloroformo, etilenos clorados, amidas N,N-dialquiladas, como dialquilformamidas, éteres y compuestos etéreos, cetonas superiores, como metiletilcetona, etc.
20. 25.

Las materias de partida de la fórmula II pueden prepararse según procedimiento conocido, por ejemplo mediante reacción de tiofenilcarbocidas substituidas correspondientes con sulfuro de carbono en piridina y a continuación

5. reacción de 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol obtenido con un compuesto de la fórmula VI R_1 -Hal. [L.L.Bambas, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, páginas 143 y siguientes, (1952)]. La fórmula II de las materias de partida abarca junto con los compuestos conocidos también aquellos,
10. que no se conocían hasta el presente. Las 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-ureas de la fórmula V son nuevas y pueden obtenerse a partir de 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazoles mediante reacción del grupo amino a) con un éster fenílico de ácido halógeno carboxílico o fosgeno y una amina de la
15. fórmula III o b) con un isocianato de la fórmula IV. Tanto entre los 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazoles de la fórmula II como también entre las 5-mercapto-1,3,4-tiadiazolil-ureas de la fórmula V, se encuentran compuestos con propiedades biozidas.

20.

Las nuevas 1,3,4-tiadiazolil-(2)-ureas de la fórmula I poseen propiedades herbicidas características y pueden utilizarse para combatir malas hierbas y cizañas monocotiledoneas y dicotiledoneas. Poseen los derivados de urea de la fórmula I con hidrógeno en por lo menos

25. una de las posiciones R_2 ó R_3 en especial acción herbicida

- buena. En concentraciones elevadas, las nuevas ureas actúan como herbicidas totales, en herbicidas más inferiores que los selectivos. Estas materias activas abarcan tipos de cisafinas difícilmente combatibles, así como con raíces profundas, por ejemplo leguminosas y umbelíferas. Su aplicación puede efectuarse con éxito igualmente bueno no sólo antes del brote (preemergencia) sino también después del brote (postemergencia) de las plantas. Así pueden destruir malas hierbas del campo, como por ejemplo almorejo (Panicum sp), mostaza (Sinapis sp.), quenopodio (Chenopodiaceae), cola de zorra (Alopecurus agrestis), tipos de manzanilla (matricaria sp.), a obstaculizar su desarrollo sin que se ocasionen destrucciones en las plantas útiles, como cereales, etc.

15. Los ejemplos siguientes aclaran el procedimiento de preparación de los nuevos compuestos de la fórmula I. Mientras no se indique lo contrario, las temperaturas se indican en grados Celsius.

20.

EJEMPLO 1

N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N',N'-dietilurea

25. 200 partes en volumen de cloroformo se saturan de 0 a 5º con fosgeno y a la misma temperatura y bajo paso simultáneo de fosgeno se trata con 25 partes de 5-metiltio-

- 2-amino-1,3,4-tiadiazol. La mezcla se agita durante 3 horas a la misma temperatura y luego se concentra en vacío hasta sequedad. El residuo sólido se suspende en 200 partes en volumen de benceno y se trata de 0 a 5° con de 1 a 2 veces en exceso de dietilamina (unas 35 partes). La mezcla se agita durante 3 horas a temperatura ambiente y el material no disuelto se filtra. Lo filtrado se concentra luego en vacío hasta sequedad y el residuo, a saber N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N',N'-dietil-urea recristaliza en etanol, punto de fusión 154-155°.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2

N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N',N'-dimetil-urea

15. 14,7 partes de 5-metiltio-2-amino-1,3,4-tiadiazol y 10 partes de trietilamina se disuelven en 150 partes de cloroformo y se trata en forma de gotas de 0 a 5° bajo agitación con 15,6 partes de éster fenílico de ácido clorofórmico. Se agita durante 2 horas a 20°. La mezcla se trata con agua helada, se sacude y la capa clorofórmica se separa, se seca y concentra. El residuo recristaliza en alcohol. Se obtiene 25,7 partes (96%) de éster fenílico del ácido N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-carbámico, punto de fusión: 171°.
- 20.
25. El éster de ácido carbámico obtenido se suspende

5. en 100 partes de benceno y se calienta a reflujo. Por la mezcla hirviente se pasa una débil corriente de 10 a 20 partes de dietilamina seca. Tras finalizar la reacción, el benceno se evapora en vacío. El residuo se agita con agua fría, se filtra y luego recristaliza en agua. Se obtiene 13,6 partes (25%) de N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N',N'-dimetil-urea, punto de fusión: 192-194°.

10. De la forma descrita en este ejemplo se obtienen bajo utilización de 1,3,4-tiadiazol y éster fenílico de ácido clorocarbónico correspondientes, los correspondientes ésteres fenílicos de ácido carbámico, de los cuales se obtienen mediante reacción con aminas secundarias correspondientes, los otros compuestos relacionados en la Tabla 2.

15.

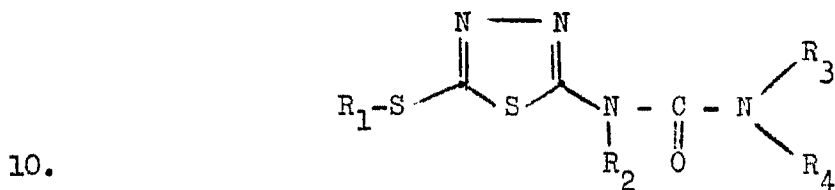
TABLA 2

	Compuestos	Punto de fusión
20.	1 N-[5-aliltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N,N'-dimetil-urea	170-172°
	2 N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-metil-N'-1'-metil-propinil-urea	96-98°
	3 N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-metil-N'-metoxi-urea	116-118°
	4 N-[5-ciclohexiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N',N'-dimetil-urea	115-117°
25.	5 N-[5-(2'-cloroaliltio)-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N',N'-dietil-urea.	118-119°

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 10691/68 del 17 de Julio de 1968.

5. 1. Procedimiento para la preparación de 1,3,4-tiadiazolil-(2)-ureas de la fórmula



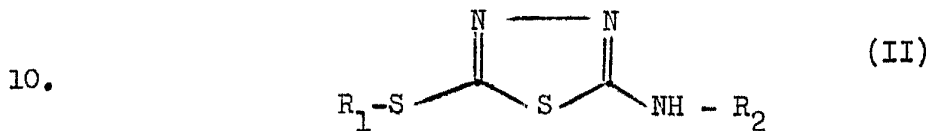
en la que

15. R_1 signifique un radical de hidrocarburo con 6 átomos de carbono a lo sumo, alifático o cicloalifático, saturado o insaturado, substituido eventualmente en forma etérea o mediante halógeno,
- R_2 significa hidrógeno, un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático inferior,

R₃ significa hidrógeno o un radical alquílico inferior,

5. R₄ significa un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático, saturado o insaturado, sustituido eventualmente en forma etérea o mediante halógeno o un radical alcoxi inferior.

caracterizado porque un 2-amino-1,3,4--tiadiazol de la fórmula II



15. se transforma o con un éster de ácido halocarbónico o con fosgeno en presencia de un agente ligador de ácido, en un derivado de ácido carbámico y éste se hace reaccionar con una amina de la fórmula III



20. en donde en las fórmulas II y III, los símbolos R₁ a R₄ tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de éster de ácido halocar-

bónico, se utiliza éster fórnico de ácido clorocarbónico
o de ácido clorotiocarbónico.

3. Procedimiento para la preparación de 1,3,4-
tiadiazol-(2)-ureas.

Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a, 16 de Julio de 1.969.

p.a.

J A I M E I S E R N

P. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ

POOR
QUALITY