

36571



Cas 5a-2874<sup>+</sup>B

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. Y C.	
CLAS. C-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).

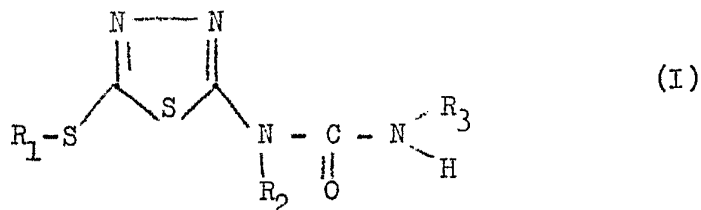
= . =

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,
- $R_2$  significa hidrógeno, un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático inferior,
10.  $R_3$  significa un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático, saturado o insaturado, eventualmente substituido en forma etérea o mediante halógeno o un radical alcoxi inferior.

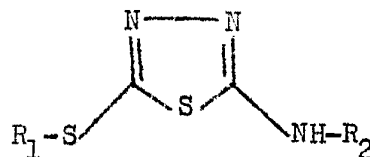
15. En la fórmula general I, son de comprender bajo radicales de hidrocarburo alifáticos  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , radicales rectilíneos o ramificados, en especial radicales alquílicos inferiores, como por ejemplo el radical metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, butílico secundario, tercibutílico e isobutílico, así
20. como los radicales pentílico y hexílico, además radicales de hidrocarburo alifáticos simples, insaturados, como radicales alquénílicos y alquínílicos, por ejemplo el radical alílico o metalílico, además radicales propenílico, propinílico, (propargílico) y alquilpropinílico. Tales radicales de hidrocarburos alifáticos pueden en el caso
25. de  $R_1$  y  $R_3$  estar substituidos una o varias veces mediante



- halógeno, como fluor, bromo y/o yodo. Para una sustitución etérea de los radicales alifáticos citados pueden entrar en consideración radicales alcoxi y alquiltio inferiores. Los radicales alquíflicos inferiores forman
5. asimismo la parte alquífica de los radicales alcoxi y alquiltio que se substituyen en forma etérea. En los radicales alcoxialquíflicos y alquiltioalquíflicos 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  $R_3$  son de comprender de
10. preferencia los radicales saturados, asimismo cicloalquíflicos. Un radical cicloalquíflico  $R_1$  y  $R_2$  es menos cíclico y muestra 6 átomos de carbono a lo sumo, un radical cicloalquíflico  $R_3$  puede ser monocíclico o policíclico y mostrar
15. hasta 10 átomos de carbono. Para ello pueden entrar en consideración los radicales siguientes: Ciclopropilo, 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 invención al hacer reaccionar un 2-amino-1,3,4-tiadiazol de la fórmula II:



(II)

5. con un isocianato de la fórmula III



- 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.
- 10.
- 15.

- 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 reacción de 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol obtenido con un compuesto de la fórmula VI  $\text{R}_1\text{-Hal}$ . [L.L.Bambas, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, páginas 143 y siguientes, (1952)]. La fórmula II de las materias de partida
- 20.
- 25.



- abarca junto con los compuestos conocidos también aquellos, 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 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.
- 5.
- 10.

- 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 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 cizañas 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
- 15.
- 20.
- 25.



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.), o obstaculizar su desarrollo

5. sin que se ocasionen destrucciones en las plantas útiles, como cereales, etc.

El ejemplo siguiente aclara la preparación del nuevo compuesto de la fórmula general I. Mientras no se indique lo contrario, las temperaturas se indican en grados Celsius.

10.

EJEMPLO

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

15.

44,2 partes de 5-metiltio-2-amino-1,3,4-tiadiazol (punto de fusión 177-178°) se disuelven en 200 cc de benceno y se adiciona a gotas a temperatura ambiente en el término de 30 minutos, 19 partes de isocianato metílico. La mezcla se agita luego durante 2 horas de 30 a 40°. Tras el enfriado, se filtra el producto precipitado, se lava con un poco de benceno y se seca. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-metil-urea: punto de fusión 256° (bajo descomposición).

20.

25.

El material de partida se prepara como sigue:



- 91 partes de tiosemicarbazida se suspenden en 1000 partes de piridina y se adiciona a gotas en el término de 3/4 de hora, 120 partes de sulfuro de carbono. La mezcla se calienta lentamente a temperatura de ebullición y se
5. hierve a reflujo hasta que se ha disuelto todo el material. Tras el evaporado de la piridina en vacío, se metila el residuo bruto en solución de hidróxido potásico etanólico con yoduro metílico. Se obtiene el 5-metiltio-2-amino-1,3,4-tiadiazol (rendimiento aproximadamente 75-80%). Punto de
10. fusión 177-178<sup>o</sup> (en agua).

- De la forma descrita en el Ejemplo anterior se obtienen bajo utilización de los 5-tio-2-amino-1,3,4-tiadiazoles correspondientes y dosis equimolares de los isocianatos correspondientes, los compuestos relacionados
15. en la Tabla I.



TABLA I

	Compuestos	Punto de fusión.
	1. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N-alil-N'-metil-urea	125-127°
5.	2. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N-isopropil-N'-metil-urea	108-111°
	3. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N-ciclopropil-N'-metil-urea	126-128°
10.	4. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N-alil-N'-metil-urea	162°-163°
	5. N-[5-(2'-cloroaliltio)-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N,N'-dimetil-urea	91-92°
15.	6. N-[5-(2'-cloroaliltio)-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N-isopropil-N'-metil-urea	94-95°
	7. N-[5-propargiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-metil-urea	182-184°
20.	8. N-[5-isopropiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-metil-urea	170-171°



	Compuestos	Punto de fusión
	9. N-[5-beta-cloroetil-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-metil-urea	
5.	10. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N-ciclohexil-N'-metil-urea	98-101°
	11. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-alil-urea	153-155°
10.	12. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-ciclopropil-urea	184°
	13. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-ciclohexil-urea	174-176°
15.	14. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-bici clo[4,1,0]heptil-urea	185°
	15. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-octa hidro-metenopentalenil-urea	232°
20.	16. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-beta-cloroetil-urea	165-167°
	17. N-[5-beta-etoxi-etiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-metil-urea	152-153°



	Compuestos	Punto de fusión
18.	N-[5-beta-etiltio-etiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-metilurea	172-173°
5.	19. N-[5-aliltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-metilurea	78-80°
	20. N-[5-3'-yodopropargiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N,N'-dimetil-urea	177-178°
10.	21. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-beta-metoxietilurca	149-151°
	22. N-[5-metiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-beta-metiltioetil-urea	132-135°
15.	23. N-[5-ciclohexiltio-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-metil-urea	195-199°
	24. N-[5-(2'-cloroaliltio)-1,3,4-tiadiazolil-(2)]-N'-metil-urea	162-163°

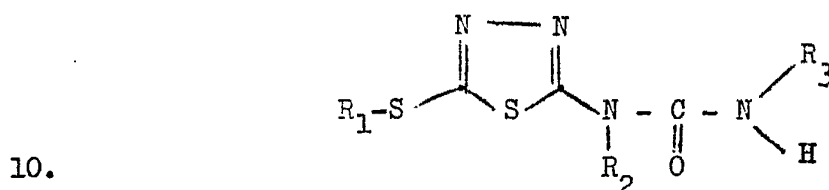
-----



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

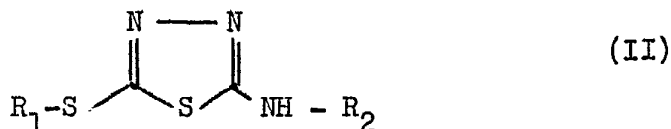
15.  $\text{R}_1$  signifique un radical de hidrocarburo con 6 átomos de carbono a lo sumo, alifático o cicloalifático, saturado o insaturado, substituido eventualmente en forma etérea o mediante halógeno,

$\text{R}_2$  significa hidrógeno, un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático inferior,



$R_3$  significa un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático, saturado o insaturado, sustituido eventualmente en forma etérea o mediante halógeno o un radical alcoxi inferior,

5. caracterizado porque se hace reaccionar un 2-amino-1,3,4-tiadiazol de la fórmula II:



10. con un isocianato de la fórmula III



en donde en las fórmulas II y III los símbolos  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen la significación indicada vabajo la fórmula I.

2. Procedimiento para la preparación de 1,3,4-tiadiazolil-(2)-ureas.de la fórmula
- 15.

Según ese 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 1969

p.a.

JOSÉ RODRÍGUEZ

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ