



377126

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P.C.
CLASE <u>C.07</u> <u>A.01</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>N</u>

PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 12 056-Sp.

377126

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS DE  
TIADIAZOL INTERCICLICAMENTE SUSTITUIDOS.-

*Solicitante* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-  
mana, residente en 509 Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

**POOR  
QUALITY**

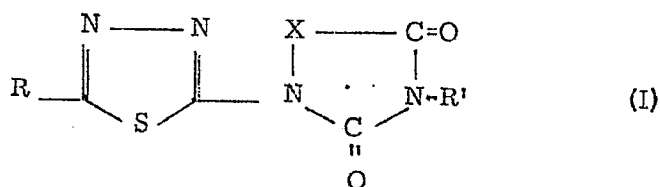
377 126



1 La presente invención se refiere a un procedimiento  
para la producción de nuevos derivados de tiadiazol heterocíclicamente sustituidos que tienen propiedades herbicidas,

5 Ya se ha dado a conocer que pueden aplicarse  
se tiazolilúreas, por ejemplo, la N-(4-metil-1,3-tiazolil-2)-N'-metilúrea, como herbicidas (compárese Patente belga No. 679.138).

Se ha encontrado que los nuevos derivados de tiadiazol heterocíclicamente sustituidos de la fórmula



en la cual representan

15 R alquilo, halogenoalquilo, particularmente trifluormetilo, halogenoalcoxialquilo, alquilmercapto, alquenilmercapto, alquinilmercapto, sulfóxido de alquil y alquilsulfona,

R' alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

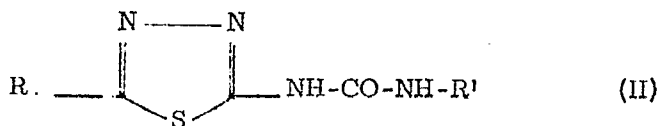
X carbonilo o azufre,

20 tienen fuertes propiedades herbicidas.

Además, se ha encontrado que se obtienen los nuevos derivados de tiadiazol heterocíclicamente sustituidos de la fórmula (I), haciéndose reaccionar 1-alquil-3-(1,3,4-tiadiazolil-5)-úreas de la fórmula

25

# 377 126



en la cual

R y R' tienen los significados arriba indicados,

con cloruros de ácidos de la fórmula

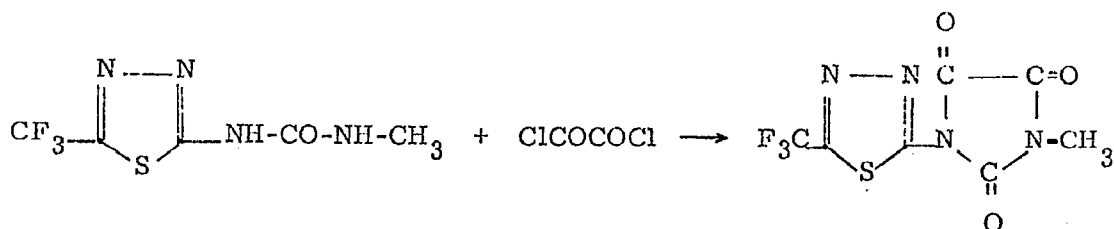


en la cual

X tiene el significado arriba definido,

en presencia de un diluyente.

Si, como componentes de partida, se emplean 2-trifluormetil-1, 3, 4-tiadiazolil-metilúrea y cloruro de oxalilo, el desarrollo de la reacción del procedimiento según la invención puede representarse por el siguiente esquema de fórmulas



Las sustancias de partida de acuerdo con la fórmula (III) ya son conocidas. Trátase, por un lado, de cloruro de oxalilo y, por otro lado, de cloruro sulfénico de clorocarbonilo.

Las sustancias de partida de acuerdo con la fórmula (II) hasta ahora no son conocidas, pero pueden ser produ-

377 126



1 cidas según los procedimientos usuales para la producción de alquil-  
úreas, por ejemplo, por reacción de 5-amino-1, 3, 4-tiadiazoles con  
isocianatos de alquilo en presencia de disolventes inertes, tales como  
benceno o tetrahidrofurano, a temperaturas entre 10° y 100°C.

5 En la fórmula (II), R representa preferible-  
mente alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halogenoalquilo con 1 a 2  
átomos de carbono y 1 a 5 átomos de halógeno, particularmente fluor  
y cloro, halogenoalcoxialquilo con 1 a 2 átomos de carbono en el  
grupo alcoxi y con 1 a 5 átomos de halógeno, particularmente fluor y  
10 cloro, así como con 1 a 2 átomos de carbono en el grupo alquilo, al-  
quilmercapto con 1 a 4, alquenilmercapto con 2 a 4 y alquilnilmercapto  
con 2 a 4 átomos de carbono, alquilsulfoxilo con 1 a 4 y alquilsulfonilo  
con 1 a 4 átomos de carbono. R' representa preferiblemente metilo,  
etilo, propilo e isopropilo.

15 Como diluyentes entran en consideración pa-  
ra el procedimiento según la invención todos los disolventes orgáni-  
cos inertes. A ellos pertenecen preferiblemente hidrocarburos, ta-  
les como benceno, tolueno, hidrocarburos clorados, tales como cloro-  
benceno y éteres, tales como dioxano y tetrahidrofurano.

20 Las temperaturas de reacción pueden variar  
dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 50° y  
140°C, de preferencia, entre 60° y 120°C.

Para la realización del procedimiento de  
acuerdo con la invención, convenientemente se aplican cantidades equi-  
25 molares de las substancias de partida. En el procedimiento, las tem-

377 126

1           perauras de reacción más favorables son de entre 60° y 120°C. La  
elaboración de la mezcla de reacción se efectua en forma usual.

5           Las sustancias activas según el invento tie-  
nen fuertes propiedades herbicidas y, por ello, pueden ser aplicadas  
para combatir malezas. Bajo malezas, en el sentido más amplio, se  
entienden todas las plantas que crecen en lugares, donde no son desea-  
das. La cuestión de que las sustancias según el invento actuan como  
herbicidas totales o selectivos, depende esencialmente de la cantidad  
aplicada.

10           Las sustancias según el invento pueden ser  
empleadas por ejemplo, en el caso de las siguientes plantas: Dicoti-  
le-dones, tales como mostaza (Sinapis), berro (Lepidium), amor de  
hortelano (Galium), pamplina (Stellaria), camomila (Matricaria),  
escabiosa (Galinsoga), pata de ganso (Chenopodium), ortiga (Urtica),  
15           zuzón (Senecio), algodón (Gossypium), remolachas (Beta), zanahoria  
(Daucus), habichuelas (Phaseolus), patatas (Solanum), café (Coffea),  
monocotiledones, tales como fleo (Phleum), poa (Poa), cañuela  
(Festuca), eleusine (Eleusine), carricera (Setaria), cizaña (Lolium),  
bromo (Bromus), mijo de gallina (Echinochloa), maíz (Zea), arroz  
20           (Oryza), avena (Avena), cebada (Hordeum), trigo (Triticum), mijo  
(Panicum), caña de azucar (Saccharum).

          Las sustancias activas se prestan particular-  
mente bien para la lucha selectiva contra malezas en cereales y al-  
godón.

25           Las sustancias activas pueden ser elaboradas



377 126

1 en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones,  
suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en  
forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas  
con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas  
5 de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente  
activos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes. En  
el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse,  
por ejemplo, también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.  
10 Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos:  
hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno; hidrocarburos  
aromáticos clorados, tales como clorobenzenos; parafinas, tales como  
fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol,  
disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y  
sulfóxido de dimetilo, así como agua, como sustancias sólidas  
15 de vehículo; polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas,  
talco y creta y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico  
y silicatos altamente dispersos, como emulsivos: emulsivos no ionógenos  
y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos,  
20 éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, éteres alquilaril-poliglicólicos,  
sulfonatos de alquilo y de arilo; como agentes dispersantes: lignina, lejjás de desecho de sulfito  
y metilcelulosa. -

25 Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.



# 377 126

1 Por lo general, las formulaciones contienen entre 0, 1% y 95% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0, 5% y 90% en peso.

5 Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, como formulaciones o como formas de aplicación preparadas de dichas sustancias o de dichas formulaciones, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en condición lista para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo, por riego, pulverización, nebulización, espolvoreo o esparcimiento.

10 Las sustancias activas según el invento pueden ser aplicadas según el procedimiento tanto de pre-germinación, como también de post-germinación, vale decir, antes y después de la brotadura de las plantas.

15 En la aplicación de las sustancias activas tanto antes, como después de la brotadura, la cantidad de aplicación puede variar dentro de márgenes amplios. Por lo general, está entre 0, 1 y 15, 0 kg de sustancia activa por hectárea, de preferencia entre 0, 3 y 10 kg/ha.

## 20 Ejemplo A

Ensayo de aplicación antes de la brotadura.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

25 Para la producción de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia



377 126

1 activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad  
indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta concen-  
tración deseada.

5 Semillas de las plantas de ensayo son sembra-  
das en un suelo normal y al cabo de 24 horas son regadas con la prepa-  
ración de sustancia activa, manteniéndose convenientemente constan-  
te la cantidad de agua por unidad de superficie. La concentración de  
la sustancia activa en la preparación no es de importancia, decisiva  
es tan solo la cantidad de aplicación de la sustancia activa por unidad  
10 de superficie. Al cabo de tres semanas, el grado de daño sufrido por  
las plantas de ensayo y se lo clasifica con los índices de 0 a 5 que tie-  
nen los siguientes significados:

- 0 ningún efecto,
- 1 leves daños o atraso del crecimiento,
- 15 2 daños manifiestos o inhibición del crecimiento,
- 3 daños graves y desarrollo tan solo deficiente o brotadura de un  
50% de las plantas solamente,
- 4 plantas parcialmente destruídas después de la germinación o  
brotadura de un 25% de las plantas solamente
- 20 5 plantas totalmente muertas o sin brotadura.

Las sustancias activas, las cantidades de apli-  
cación y los resultados surgen de la siguiente tabla I:

25

377126

TABLA 1

Ensayo de aplicación antes de la brotación

Substancia activa	cantidad de aplicación de subst. act. kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Stella-ria	Galin-soga	Matri-caria	Sina-pis	avena	alga-Gen	trigo
<chem>CC(=O)N(C)C(=O)S</chem>	5	3	4	4	4	4	2-3	2-3	1	3
<chem>CC(=O)N(C)C(=O)N</chem>	2,5	2	2-3	2	3	4	1	0	0	1
<chem>CC(=O)N(C)C(=O)N</chem>	1,25	1	1	2	2	3	0	0	0	0
(conocida)										
<chem>CC(=O)N(C)C(=O)N</chem>	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
<chem>CC(=O)N(C)C(=O)N</chem>	2,5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5
<chem>CC(=O)N(C)C(=O)N</chem>	1,25	5	5	5	5	5	5	4-5	4	4-5

377126





377



377 126

Stella- Galin- Matri- Sina- avena algo- trigo  
ria soga caria pis aña dón

---

4	4	4	2-3	2-3	1	3
2	3	4	1	0	0	1
2	2	3	0	0	0	0
5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	4-5	5
5	5	5	5	4-5	4	4-5

377 126



1

Ejemplo B

Ensayo de aplicación después de la brotadura.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

5

Para la producción de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10

Se pulveriza la preparación de sustancia activa sobre plantas de ensayo de una altura de aproximadamente 5 a 15 cm, hasta humedecerlas justamente al grado de rocío. Al cabo de tres semanas, se determina el grado de daño sufrido por las plantas y se lo clasifica con los índices de 0 a 5 que tienen los siguientes significados:

15

0 ningún efecto,

1 manchas aisladas de leve quemadura,

2 daños manifiestos en las hojas,

3 hojas individuales y partes de los tallos en parte muertas,

20

4 planta parcialmente destruída,

5 planta totalmente muerta.

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas y los resultados surgen de la siguiente tabla II:

25



# 377126

TABLA II

Ensayo de aplicación después de la brotación

Substancia activa	cantidad de aplicación de subst. act. kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga
$  \begin{array}{c}  \text{H-C} \text{ --- } \text{S} \quad \quad \text{O} \quad \text{H} \\  \parallel \quad \quad \quad   \quad \quad \parallel \\  \text{CH}_3\text{-C} \quad \quad \quad \text{C} \text{ -NH-} \text{C} \text{ -N} \\  \quad \quad \quad \backslash \quad \quad \quad / \\  \quad \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	2,5	3	4-5	4-5	4-5
	1,25	1	4	4	3
(conocida)	0,6	0	2	3	2
$  \begin{array}{c}  \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \\  \quad \quad \quad \parallel \quad \parallel \\  \text{N} \text{ --- } \text{N} \quad \quad \text{C} \text{ --- } \text{C} \\  \parallel \quad \parallel \quad \quad   \quad   \\  \text{CF}_3\text{-C} \quad \quad \quad \text{C} \text{ - N-C-N-CH}_3 \\  \quad \quad \quad \backslash \quad \quad \quad / \\  \quad \quad \quad \text{S} \quad \quad \quad \text{O}  \end{array}  $	2,5	5	5	5	5
	1,25	5	5	5	5
	0,6	5	5	5	5



377 126

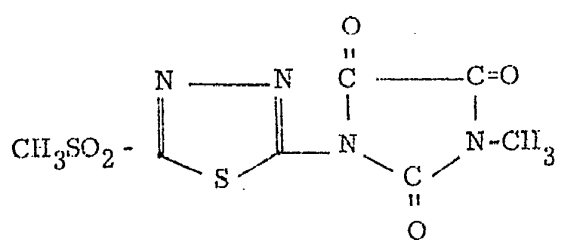
Galin- Stella- Matri- Dau- avena algo- trigo  
soga ria caria cus aña dón

4-5	3	-	1	1	2	1-2
3	2	-	0	0	0	0
2	1	-	0	0	0	0
5	5	5	5	5	2	4
5	5	5	5	4	1	3
5	4	5	5	3	0	2



Ejemplo 1

377 126



A 30 g (0, 127 moles) de 1-metil-3-(2'-metil-sulfonil-1, 3, 4-tiadiazolil-5')-úrea suspendidos en 200 ml de tolueno seco, se agregan gota a gota 16, 3 g (0, 127 moles) de cloruro de oxalilo. Subsiguientemente se calienta durante 6 horas con reflujo. Después del enfriamiento, se recoge por succión y se redissuelve en etanol. El derivado de ácido parabánico funde a 254°C.

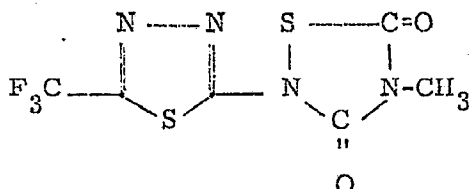
En forma análoga a la arriba indicada, se preparan los derivados de ácido parabánico según la fórmula general (I), citados en la siguiente tabla:

R	R'	P. f. °C
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	253-4°
CH <sub>3</sub> S	CH <sub>3</sub>	166°
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>	163°



Ejemplo 2

377126



10

A 6,8 g (0,03 moles) de 1-metil-3-(2'-tri-  
fluormetil-1,3,4-tiadiazolil-5')-úrea suspendidos en 150 ml de cloro-  
benceno, se agregan gota a gota 4 g (0,03 moles) de cloruro sulféni-  
co de clorocarbonilo. Subsiguientemente se mantiene la temperatura  
durante 3 horas a 70-80°C. Después de la concentración en vacío,  
se redisuelve el residuo aceitoso en una mezcla de benceno/éter  
de petróleo (1 : 3). La 4-metil-2-(2'-trifluormetil-1,3,4-tiadiazolil-  
5')-1,2,4-tiadiazolidin-diona-3,5- funde a 119-220°C.

15

La 1-metil-3-(2'-trifluormetil-1,3,4-tiadiazolil-  
5')-úrea empleada como sustancia de partida, puede ser preparada,  
según procedimientos conocidos, como sigue:

20

A 16,9 g (0,1 mol) de 5-trifluormetil-2-amino-  
1,3,4-tiadiazol en 100 ml de tetrahidrofurano se agregan gota a gota  
5,7 g (0,1 mol) de isocianato de metilo a 20°C bajo agitación. Des-  
pués de decrecer el desarrollo de calor de reacción, se sigue agitan-  
do todavía durante 2 horas a 50°C, luego se elimina el disolvente en  
vacío. Después de la recristalización del residuo sólido en alcohol,  
se obtiene la N-trifluormetil-1,3,4-tiadiazolil)-N'-metil-úrea en for-  
ma cristalina (P. f. = 186°C). -

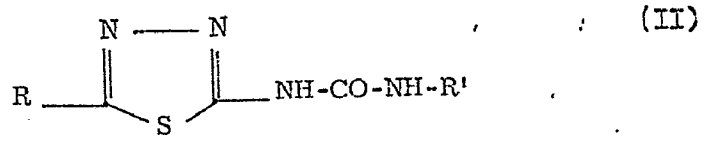
25





377126

alquilsulfona, R' representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y X significa carbonilo o azufre, caracterizado porque se hacen reaccionar 1-alquil-3-(1,3,4-tiadiazolil-5)-úreas de fórmula:



5. en la cual R y R' tienen los significados arriba indicados,, con cloruros de ácidos de la fórmula



en la cual X tiene el significado arriba definido, en presencia de un diluyente a temperaturas comprendidas entre 50 y 140°C, con preferencia entre 60 y 120°C.

10. 2.- Procedimiento para la obtención de derivados de tiadiazol heterocíclicamente sustituidos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid,

4 MAR 1970

FARBENFABRIKEN PAN/R/INTIENZESELLSCHAFT

s. GOMEZ ACESO Y MODEY  
e. n. Firmado: F. Hernández Ruiz

