

387561



1971

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 746-Sp

SECCION TECNICA
CLASE <u>C07</u> <u>P.01</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>N</u>

387561

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de 2-acilamino-1,3,4-tiadiazol-(ti)onas-(2)

.....

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

.....

POOR QUALITY



1

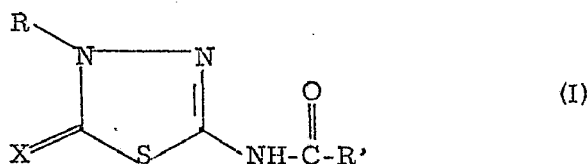
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevas 2-acilamino-1,3,4-tiadiazol-(ti)onas-(5) que tienen propiedades herbicidas.

5

Ya se ha dado a conocer que pueden emplearse 2-acilamino-benzotiazoles, por ejemplo 2-propionilamino-benzotiazol, como sustancias activas herbicidas (compárese: Patente alemana publicada No. 1.211.856).

10

Ahora se ha encontrado que las nuevas 2-acilamino-1,3,4-tiadiazol-(ti)onas-(5) de la fórmula



15

en la cual representan

20

R alquilo eventualmente sustituido por alcoxi, cicloalquilo, cicloalqueno que eventualmente puede llevar también anillos condensados aromáticos o cicloalifáticos y puede estar sustituido por halógeno o radicales alquilo, aralquilo o arilo, pudiendo el arilo de los dos restos últimamente mencionados estar eventualmente sustituido por alquilo, alcoxi, halógeno, ciano, nitro, trifluorometilo y/o dialquilamino,

25

R' alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, alqueno con 2 a 6 átomos de carbono o cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono y

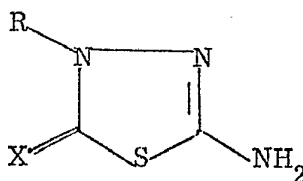
- 3 - 387561



1971

1 X oxígeno o azufre,
muestran fuertes propiedades herbicidas, particularmente herbici-
das selectivas.

Además, se ha encontrado que se obtienen las
5 nuevas 2-acilamino-1,3,4-tiadiazol-(ti)onas-(5) de la fórmula (I),
de tal manera que 2-amino-1,3,4-tiadiazol-(ti)ona-(5) de la fór-
mula



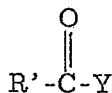
10

en la cual

R y X tienen los significados arriba indicados,

se hacen reaccionar con derivados de ácido carboxílico de la
fórmula

15



(III)

en la cual

R' tiene el significado arriba definido e

Y representa cloro, bromo o O-CO-R',

20

eventualmente en presencia de un disolvente y/o un agente ligador
de ácidos.

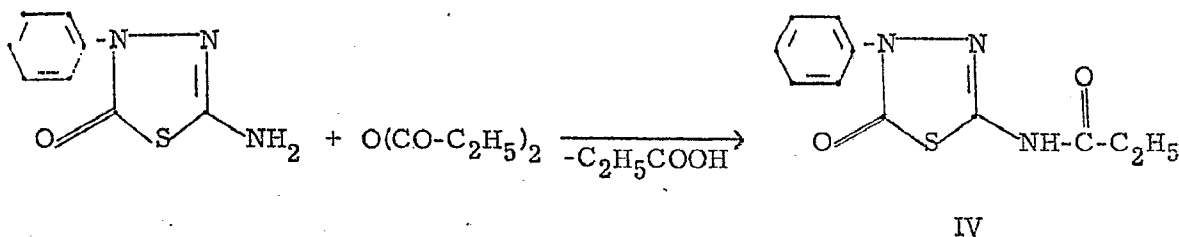
Sorprendentemente, las 2-acilamino-1,3,4-tia-
diazol-(ti)onas-(5) obtenibles según el invento, muestran propieda-
des herbicidas considerablemente más fuertes, particularmente
25 propiedades herbicidas selectivas más fuertes, que los 2-acil-

- 4 387561



amino-benzotiazoles conocidos del estado de la técnica que son las sustancias activas químicamente más parecidas de igual clase de actividad. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

Si, como sustancias de partida, se aplican 2-amino-4-fenil-1,3,4-tiadiazolona-(5) y anhídrido de ácido propiónico, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Las 2-amino-1,3,4-tiadiazol-(ti)onas-(5) aplicadas como sustancias de partida, están caracterizadas concretamente por la fórmula (II). En esta fórmula, R representa preferiblemente alquilo con 1 a 13 átomos de carbono, alcoxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alcoxi y con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono de anillo, cicloalqueno que eventualmente contiene anillos carbocíclicos condensados con 5 a 8 átomos de carbono y que eventualmente está sustituido por halógeno y/o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, aralquilo con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo y con 1 a 3 radicales arilo con susti-

387561



- 5 -

1 tuyentes que a su vez pueden estar eventualmente sustituidos por
uno o varios grupos halógeno, alquilo (con 1 a 4 átomos de car-
bono), nitro, ciano, trifluormetilo o dialquilamino (con 1 a 4 áto-
mos de carbono en cada radical alquilo; además, preferiblemen-
5 te fenilo o naftilo, eventualmente sustituido por uno o varios gru-
pos halógeno, alquilo (con 1 a 4 átomos de carbono), alcoxi (con
1 a 4 átomos de carbono) nitro y/o trifluormetilo, y X represen-
ta oxígeno o azufre.

 Como ejemplos de las 2-amino-1,3,4-tiadiazol-
10 (tionas-(5) aplicables según el invento, sean mencionadas en de-
talle:

2-amino-4-metil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-amino-4-etil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-amino-4-isopropil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

15 2-amino-4-butil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-amino-4-sec-butil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-amino-4-heptil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-amino-4-(1-propil-butil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-amino-4-(2-etil-hexil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)

20 2-amino-4-(1-metil-dodecil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-amino-4-(2-butoxi-etil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-amino-4-bencil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-amino-4-(4-cloro-bencil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-amino-4-(4-metoxi-bencil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)

25 2-amino-4-(4-butil-bencil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)



- 1 2-amino-4-(2,4,5-tricloro-bencil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(3-nitro-bencil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(4-ciano-bencil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(4-trifluormetil-bencil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 5 2-amino-4-(1-fenil-etil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-difenilmetil-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-trifenilmetil-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(3-fenil-propil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(1-naftil-(1)-etil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 10 2-amino-4-ciclopropil-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-ciclopentil-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-ciclohexil-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(4-metil-ciclohexil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-ciclododecil-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 15 2-amino-4-(3,4,5-trimetil-ciclohexen-(2)-il)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-[1,2,3,4-tetrahidronaftil-(1)]-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-fenil-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(4-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(3,4-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 20 2-amino-4-(4-bromo-fenil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(4-fluor-fenil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(4-yodo-fenil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(4-metil-fenil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(4-trifluormetil-fenil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)
- 25 2-amino-4-(2-cloro-4-trifluormetil-fenil)-1,3,4-tiadiazolona-(5)

387561

- 7 -

23 ENE. 1971



- 1 2-amino-4-(2-nitro-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-(4-ciano-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-naftil-(1)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-amino-4-metil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 5 2-amino-4-etil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 2-amino-4-isopropil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 2-amino-4-butil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 2-amino-4-isobutil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 2-amino-4-ciclopentil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 10 2-amino-4-ciclohexil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 2-amino-4-bencil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5).

Las 2-amino-1, 3, 4-tiadiazol-(ti)onas-(5) de la fórmula (II), en su mayor parte, aún no son conocidas. Indicaciones para la preparación de las mismas se encuentran en "Five-Membered Heterocyclic Compounds with Nitrogen and Sulfur or Nitrogen, Sulfur and Oxygen", páginas 153-157 (1952), en la serie: A. Weissberger, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Interscience Publishers, New York.

Estas sustancias de partida son preparadas preferiblemente por acción de fosgeno o tiofosgeno sobre tiosemicarbácidas 1-sustituídas en presencia de agua (compárese: Ejemplos de preparación y Solicitud de Patente alemana P 19 538 11.5 (Le A 12 523).

Los derivados de ácido carboxílico utilizados como sustancias de partida, están definidos terminantemente por



1 la fórmula (III). En esta fórmula, R' representa preferiblemente
alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquencilo con 2 a 4 átomos
de carbono o cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono.

5 Como ejemplos de tales derivados de ácido
carboxílico sean mencionados en detalle:

 Cloruro de acetilo, bromuro de acetilo, clo-
ruro de propionilo, bromuro de propionilo, cloruro de butiroilo,
cloruro de isobutiroilo, cloruro de ácido ciclopentancarboxílico,
cloruro de crotonoilo, cloruro de ácido acrílico, cloruro de áci-
do ciclopropanancarboxílico, cloruro de valeroilo, cloruro de áci-
do ciclohexancarboxílico, así como anhídrido acético, anhídrido
de ácido propiónico, anhídrido de ácido butírico, anhídrido de áci-
do isobutírico y anhídrido de ácido valeriánico.

15 Estos derivados de ácido carboxílico son co-
nocidos de la literatura.

 La reacción de las 2-amino-1,3,4-tiadiazol-
(ti)onas-(5) con los derivados de ácido carboxílico puede ser rea-
lizada con o sin diluyentes. De preferencia, se trabaja en presen-
cia de un disolvente. Como disolventes entran en consideración
20 todos aquellos disolventes orgánicos que de por sí no entran en
reacción con los derivados de ácido carboxílico, por ejemplo,
hidrocarburos, tales como nafta, ligroina, hexano, benceno, tolue-
no; hidrocarburos clorados, tales como cloruro de metileno, cloro-
formo, tetracloruro de carbono y clorobenceno; hidrocarburos ni-
trados, por ejemplo, nitrobenceno; éteres, tales como éter di-



1 etílico, éter dibutílico, tetrahidrofurano y dioxano; cetonas, tales
como acetona, metilisopropilcetona, acetofenona y ciclohexanona,
además, cualesquiera mezclas de los citados disolventes.

5 Por regla general, el empleo de un agente li-
gador de ácidos no es necesario, pero las reacciones pueden ser
llevadas a cabo también en presencia de un agente ligador de
ácidos. Para ello, entran en consideración bases inorgánicas, ta-
les como hidróxidos de metales alcalino-térreos, por ejemplo,
hidróxido de calcio o bario; carbonatos alcalinos o alcalino-térreos,
10 tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato
de calcio; así como aminas terciarias, tales como trietilamina,
N,N-dimetilanilina y piridina, pudiendo aplicarse los agentes liga-
dores de ácidos en cantidades catalíticas, estequiométricas o tam-
bién en exceso.

15 Las temperaturas de reacción pueden variar
dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre
-20° y +200°C, preferiblemente entre 0° y 180°C.

Se trabaja generalmente a la presión normal,
pero las reacciones pueden ser llevadas a cabo sin efecto des-
20 ventajoso también en recipientes cerrados a una presión elevada.

La reacción de las 2-amino-1,3,4-tiadiazol-
(ti)onas-(5) con los derivados de ácido carboxílico puede ser rea-
lizada en forma en sí conocida, calentándose por ejemplo, una
solución de cantidades equimolares de los dos componentes duran-
25 te varias horas a la temperatura de ebullición con reflujo. La ela-

387561²³



1 boración es efectuada en forma usual, por ejemplo, por destilación del disolvente, vertimiento en agua, filtración y recristalización.

Ejemplos típicos de los nuevos compuestos

5 que pueden producirse según la invención, son los siguientes:

2-propionilamino-4-metil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-acetilamino-4-etil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-propionilamino-4-etil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-propionilamino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

10 2-butililamino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-isobutililamino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-(1-metil-butilil)-amino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-(1,1-dimetil-propionil)-amino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-(1,1-dimetil-valeroil)-amino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

15 2-(1-metil-acril)-amino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-crotonilamino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-(2,2-dimetil-acril)-amino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-ciclopropilamino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-ciclopentilamino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

20 2-ciclohexilamino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-propionilamino-4-propil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-propionilamino-4-isopropil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-propionilamino-4-butil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

2-propionilamino-4-isobutil-1,3,4-tiadiazolona-(5)

25 2-propionilamino-4-sec-butil-1,3,4-tiadiazolona-(5)



- 1 2-propionilamino-4-heptil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(1-propil-butil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(2-etil-hexil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(1-metil-dodecil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 5 2-propionilamino-4-(2-butoxi-etil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-bencil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(4-cloro-bencil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(4-metoxi-bencil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(4-butil-bencil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 10 2-propionilamino-4-(2, 4, 5-triclorobencil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(3-nitro-bencil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(4-ciano-bencil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(4-trifluormetil-bencil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(1-fenil-etil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 15 2-propionilamino-4-difenilmetil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-trifenilmetil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(3-fenil-propil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(1-naftil-(1)-etil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-ciclopropil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 20 2-propionilamino-4-ciclopentil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-ciclohexil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(4-metil-ciclohexil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-ciclododecil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(3, 4, 5-trimetil-ciclohexen-(2)-il)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 25



- 1 2-propionilamino-4-[(1, 2, 3, 4-tetrahidronaftil-(1))]-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-acetilamino-4-fenil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-fenil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 5 2-isobutirilamino-4-fenil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-(1-metil-butiril)-amino-4-fenil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-(1, 1-dimetil-propionil)-amino-4-fenil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-(1, 1-dimetil-valeroil)-amino-4-fenil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-ciclopropilamino-4-fenil-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 10 2-propionilamino-4-(4-cloro-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(3, 4-dicloro-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(4-bromo-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(4-fluor-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(4-yodo-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 15 2-propionilamino-4-(4-metil-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(4-trifluormetil-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(2-cloro-4-trifluormetil-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-(2-nitro-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 20 2-propionilamino-4-(4-ciano-fenil)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-naftil-(1)-1, 3, 4-tiadiazolona-(5)
- 2-propionilamino-4-metil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 2-propionilamino-4-etil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 2-propionilamino-4-isopropil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 25 2-propionilamino-4-butil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)

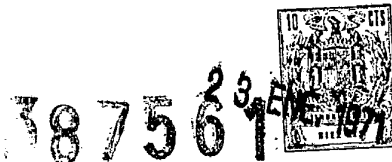


- 1 2-propionilamino-4-isobutil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 2-propionilamino-4-ciclopentil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 2-propionilamino-4-ciclohexil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5)
- 2-propionilamino-4-bencil-1, 3, 4-tiadiazol-tiona-(5).

5 Las 2-acilamino-1, 3, 4-tiadiazol-(ti)onas-(5) obtenibles según el invento, muestran una fuerte potencia herbicida y, por ésto, pueden ser utilizadas como agentes para combatir malezas.

10 Bajo malezas en el sentido más amplio se entienden todas las plantas que crecen en lugares donde no son deseadas. La cuestión de que si las sustancias activas según el invento actúan como herbicidas totales o selectivos, depende de la magnitud de la cantidad aplicada de la sustancia activa.

15 Las sustancias activas según el invento pueden ser aplicadas, por ejemplo, en el caso de las siguientes plantas: dicotiledóneas, tales como mostaza (Sinapis), berro (Lepidium), amor de hortelano (Galium), pamplina (Stellaria), camomila (Matricaria), escabiosa (Galinsoga), pata de ganso (Chenopodium), ortiga (Urtica), zuzón (Senecio), algodón (Gossypium),
20 remolachas (Beta), zanahorias (Daucus), café (Coffea); monocotiledóneas, tales como fleo (Phleum), poa (Poa), cañuela (Festuca), eleusina (Eleusine), carricera (Setaria), cizaña (Lolium), bromo (Bromus), mijo de gallina (Echinochloa), maíz (Zea), arroz (Oryza),
25 avena (Avena), cebada (Hordeum), trigo (Triticum); mijo (Panicum), caña de azúcar (Saccharum).



1

Las sustancias activas son aplicadas preferiblemente como herbicidas selectivos. Muestran una buena selectividad por ejemplo, en algodón, zanahorias, trigo, avena y maíz, así como en otros cultivos.

5

Las sustancias activas según el invento pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados.

10

Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, con disolventes líquidos o agentes de vehículo sólidos, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, 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. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno, hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como agentes de vehículo sólidos: minerales naturales en polvo, tales como caolines, tierras arcillosas, talco y creta, y minerales sintéticos en polvo, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos; como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos,

15

20

25



387561

1 éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, éteres
alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como
agentes dispersantes, por ejemplo, lignina, lejías de desecho de
sulfito y metilcelulosa.

5 Las sustancias activas según el invento pue-
den estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras
sustancias activas. Por lo general, las formulaciones contienen
entre 0,1 y 95% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 90% en
peso de substancia activa.

10 Las sustancias activas pueden ser aplicadas
como tales en forma de sus formulaciones o de las formas de
aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones, emulsio-
nes, suspensiones, polvos, pastas y granulados listos para el uso.
La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo, por es-
15 polvoreo, pulverización, rociada, riego o esparcimiento.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas
tanto antes, como también después de la brotadura.

La cantidad aplicada puede variar dentro de
límites amplios. Depende esencialmente de la clase del efecto de-
20 seado. Por lo general, las cantidades de aplicación están entre
0,1 y 20 kg de substancia activa por hectárea, preferiblemente
entre 0,5 y 10 kg/ha.

Ejemplo A

Ensayo de post-brotadura.

25 Disolvente: 5 partes en peso de acetona,



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

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

Esta preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de ensayo de una altura de 5 a 15 cm, de tal modo que las cantidades de sustancia activa por unidad de superficie llegan a ser aplicadas. Según la concentración del líquido de rociada, la cantidad de agua rociada es de entre 1000 y 2000 litros/ha. Al cabo de 3 semanas se determina el grado de daño sufrido por las plantas y se lo clasifica con los índices de 0 a 5 que significan:

- 15 0 ningún efecto
- 1 manchas aisladas de leve quemadura
- 2 daños manifiestos en las hojas
- 3 hojas individuales y partes de tallo en parte muertas
- 4 planta parcialmente destruida
- 20 5 planta totalmente muerta

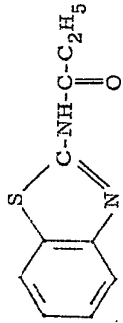
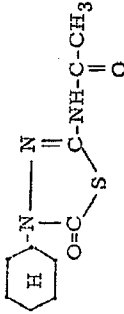
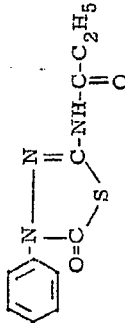
Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados surgen de la siguiente tabla:

387561

.. 17 ..

T A B L A

Ensayo de post-brotadura

Sustancia activa	Subst. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Callin-soga	Urtica larva	ave-na	algo-dón	trigo	zana-horias
	2	5	3	5	5	5	4-5	4-5	4-5	0
	1	5	1	5	5	5	4	3	4	0
	0,5	5	1	4-5	5	4	4	1	4	0
(conocida)										
	2	5	5	5	5	5	4	1	2	5
	1	5	5	5	5	4-5	3	0	1	4
	0,5	4	4	4	4-5	4	3	0	0	2
	2	5	5	5	5	5	4-5	1	2	5
	1	5	5	5	5	5	3	0	0	4
	0,5	5	5	5	5	5	2	0	0	4

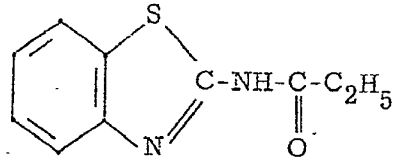
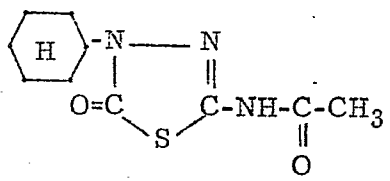
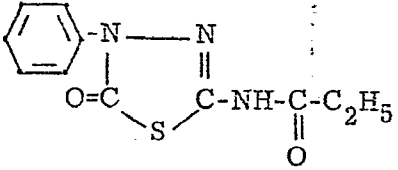
387561



387561

T A B L A

Ensayo de post-brotadura

Sustancia activa	Subst. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga
 <p>(conocida)</p>	2	5	3	5	5
	1	5	1	5	5
	0,5	5	1	4-5	5
	2	5	5	5	5
	1	5	5	5	4-5
	0,5	4	4	4	
	2	5	5	5	5
	1	5	5	5	5
	0,5	5	5	5	



387561

Galinsoga Stel-laria Urtica ave-na algo-dón trigo zana-horias

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

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

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

387561

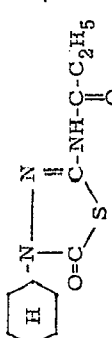
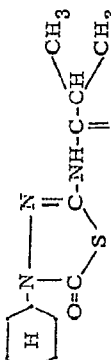
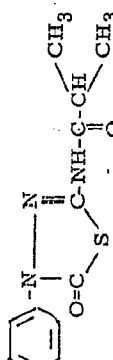
387561



23 ENE. 1971

Tabla (continuación)

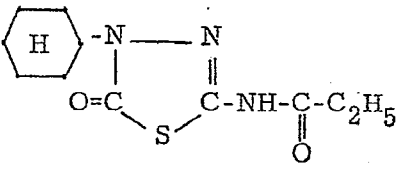
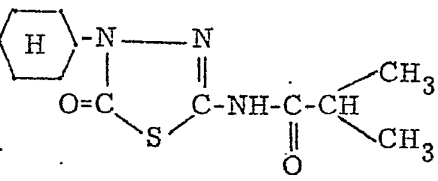
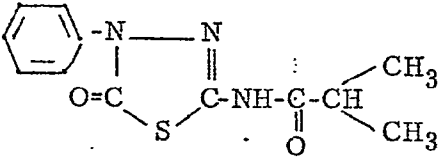
Ensayo de post-brotadura.

Sustancia activa	Subst. activa aplicada kg/ha	Pichino-chica	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	avena	algodón	trigo	zanahorias
	2 1 0,5	5 5 4-5	5 5 4-5	5 5 4-5	4-5 3 2	5 2 0	5 5 5	3 2 1	1 1 1	3-4 2 1	- - -
	2 1 0,5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	4 4 3	4 4 4	5 4 4	4 3 2	1 0 0	1 0 0	1 1 0
	2 1 0,5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	4-5 4 3	4 3 2	2 1 0	5 5 4

387561

Tabla (continuación)

Ensayo de post-brotadura

Sustancia activa	Subst. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga
	2	5	5	5	4-5
	1	5	5	5	3
	0,5	4-5	4-5	4-5	2
	2	5	5	5	
	1	5	5	5	4
	0,5	5	5	5	4 3
	2	5	5	5	
	1	5	5	5	5
	0,5	5	5	5	5 5 5

387561



23 ENE. 1971

Galinsoga Stel-laria Urtica ave-na algo-dón trigo zana-horias

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

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

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



387561

1

Ejemplo B

Ensayo de pre-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 substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de substancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado hasta la concentración deseada.

10

Semillas de las plantas de ensayo son sembradas en un suelo normal y al cabo de 24 horas son regadas con la preparación de substancia activa, manteniéndose convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de superficie. La concentración de la substancia activa en la preparación no es de importancia, decisiva es tan solo la cantidad de substancia activa aplicada por unidad de superficie. Al cabo de 3 semanas, se determina el grado de daño sufrido por las plantas de ensayo y se lo clasifica con los índices de 0 a 5 que significan:

15

- 0 ningún efecto
- 1 leves daños o atraso en el crecimiento
- 2 daños manifiestos o inhibición del crecimiento
- 3 graves daños y desarrollo tan solo deficiente o brotadura de tan solo un 50%
- 4 plantas, después de la germinación, parcialmente destruidas o brotadura de tan solo un 25%

20

25

38756123



1

5 plantas totalmente muertas o sin brotadura.

Las sustancias activas, las cantidades de aplicaci3n y los resultados surgen de la siguiente tabla:

5

10

15

20

25

07361

07361

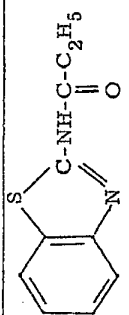
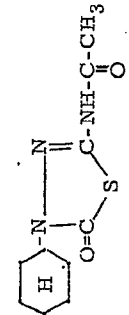
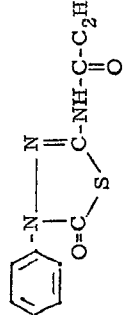
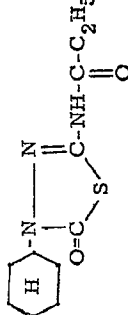


28



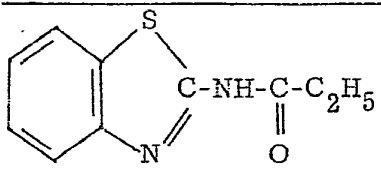
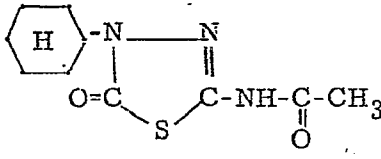
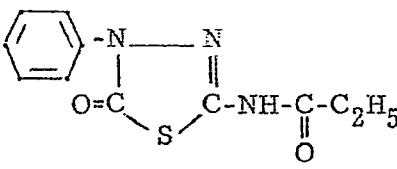
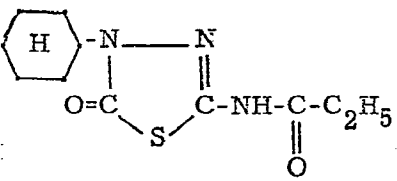
28

T A B L A

Sustancia activa		Ensayo de pre-brotadura									
subst. activa aplicada kg/ha	Echino-chloa	Cheno-podium	Sina-pis	Galina-soga	Stel-laria	Matri-caria	ave-na	algo-don	trigo	maiz	
	20	2	5	3	4	4	0	4	0	2	
	10	1	4	3	3	4	0	4	0	2	
	5	0	3	2	2	2	0	2	0	0	
<p>(conocida)</p> 	20	5	5	5	5	5	3	3	3	2	
	10	4	5	5	5	4	2	2	2	1	
	5	4	5	5	5	5	1	1	1	0	
	20	5	5	5	5	5	3-4	4-5	2	3	
	10	4-5	5	5	5	5	2	4	1	2	
	5	4	5	5	5	5	1	3	0	1	
	20	5	5	5	5	5	2	2	3	1-2	
	10	5	5	5	5	5	1	1	2-3	0	
	5	5	5	5	5	5	0	0	2	0	

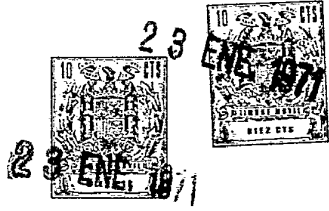
T A B L A

Ensayo de pre-brotadura

Sustancia activa	subst. activa aplicada kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga	Stellaria
 <p>(conocida)</p>	20	2	5	3	4	4
	10	1	4	3	3	4
	5	0	3	2	2	2
	20	5	5	5	5	5
	10	4	5	5	5	5
	5	4	5	5	5	5
	20	5	5	5	5	5
	10	4-5	5	5	5	5
	5	4	5	5	5	5
	20	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5

27561

PARIA



Stel- Matri- ave- algo- trigo- maiz
laria caria na don

4 4 0 4 0 2
4 3 0 4 0 2
2 2 0 2 0 0

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

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

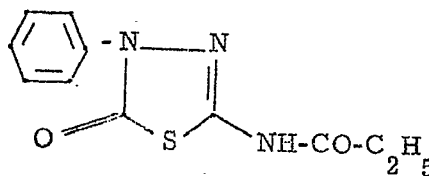
5 5 2 2 3 1-2
5 5 1 1 2-3 0
5 5 0 0 2 0

397561

28 ENE 1971



Ejemplo 1

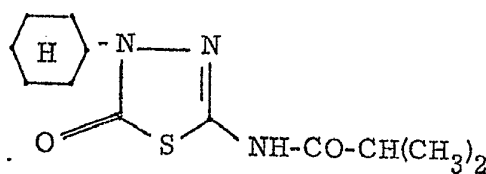


193 g (1 mol) de 2-amino-4-fenilo-1,3,4-tiadiazolona-(5) se hierven bajo reflujo con 550 g de anhídrido de ácido propiónico. Se deja enfriar a 0°C, los cristales formados se recogen por succión y se lavan con un poco de butanol.

Rendimiento: 182 g (73% de la teoría) de 2-propionilamino-4-fenilo-1,3,4-tiadiazolona-(5); P.f. = 208°C (de butanol).

Por agotamiento de la lejía madre puede obtenerse una cantidad adicional del mismo producto.

Ejemplo 2



199 g (1 mol) de 2-amino-4-ciclohexil-1,3,4-tiadiazolona-(5) son calentados a la ebullición en 600 ml de tolueno con 106,5 g de cloruro de ácido isobutírico, hasta que se haya terminado la disociación de ácido clorhídrico (aproximadamente 3 horas). El producto precipitado con el enfriamiento hasta 0°C, es recogido por succión, lavado con un poco de tolueno y secado.

Rendimiento: 230 g (85,5% de la teoría) de 2-isobutirilamino-4-

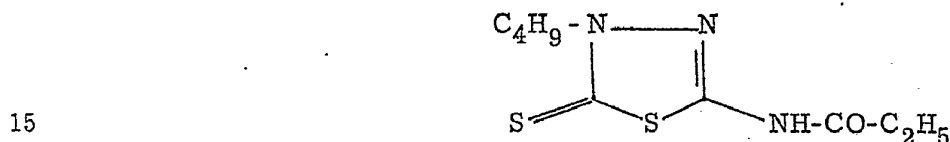


1 ciclohexil-1,3,4-tiadiazolona-(5); P.f. = 182-183°C (en éster acé-
tico).

La 2-amino-4-ciclohexil-1,3,4-tiadiazolona-
5 (5), requerida como producto de partida, puede ser preparada co-
mo sigue:

173 g (1 mol) de 1-ciclohexil-tiosemicarbaci-
da son suspendidos en 1250 ml de agua. Se calienta a 80°C y a
esta temperatura durante aproximadamente 3 horas, se hacen en-
trar en total 125 g (= 1,25 moles) de fosgeno. Se enfría hasta 15°C,
10 se recoge por succión el producto de reacción y se lo seca a 100°C.
Rendimiento: 145 g (73 % de la teoría); P.f. = 185°C (en butanol).

Ejemplo 3



189 g (1 mol) de 2-amino-4-butil-1,3,4-tiadiazol-
20 tiona-(5) son calentados con 500 g de anhídrido de ácido propiónico du-
rante 5 horas a la temperatura de ebullición con reflujo. Subsiguiente-
mente se elimina por destilación en vacío el anhídrido de ácido pro-
piónico en exceso conjuntamente con el ácido propiónico formado, se
agita el residuo con agua, se lo recoge por succión y se lo seca.

Rendimiento en 2-propionilamino-4-butil-1,3,4-
25 tiadiazol-tiona-(5): prácticamente cuantitativo; P.f. = 127°C (en
tetracloruro de carbono).



1

La 2-amino-4-butil-1,3,4-tiadiazol-tiona-(5)

requerida como producto de partida, puede ser preparada como sigue:

5

147 g (1 mol) de 1-butil-tiosemicarbacida son suspendidos en 450 ml de cloroformo. Bajo enfriamiento debil se instilan en la suspensión 115 g (1 mol) de tiofosgeno a 20-25°C. Subsiguientemente se calienta la mezcla paulatinamente hasta la ebullición y se la calienta durante 2 horas con reflujo. Concentrándose por evaporación la solución formada, queda el producto deseado con un rendimiento prácticamente cuantitativo.

10

P.f. = 76-78°C (en tolueno).

En forma análoga al Ejemplo 3, pueden prepararse los siguientes compuestos:

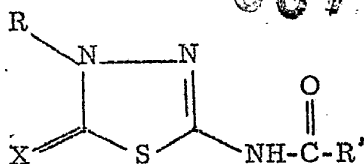
15

20

25

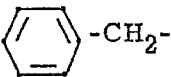
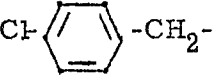
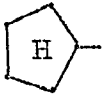

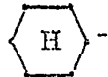



TABLA I

3875613







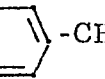
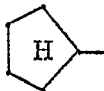
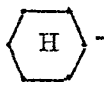
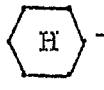
(I)

Ejemplo
No.

4	C_2H_5	C_2H_5	O	178	isopropan agua
5	$(CH_3)_2CH-$	C_2H_5	O	168	tolueno
6	C_4H_9-	C_2H_5	O	128	tolueno
7	$(CH_3)_2CH-CH_2-$	C_2H_5	O	138	tolueno
8	 - CH_2-	C_2H_5	O	150	tolueno
9	$Cl-$  - CH_2-	C_2H_5	O	185-186	etanol
10	 -	C_2H_5	O	158-159	tolueno
11	 -	CH_3	O	175-176	éster acé- tico
12	 -	C_2H_5	O	180-181	etanol
13	 -	CH_3 $-C=CH_2$	O	122-123	nafta de lavar
14	 -		O	217-218	butanol

3875649 ENE 1971

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo No.	R	R'	X	P. f. (°C)	recristalizado en
15		Cl_3	O	220	butanol
16		$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	O	169	etanol
17		CH_3 $\text{C}=\text{CH}_2$	O	158-159	tetracloruro de carbono
18	C_2H_5-	C_2H_5	S	213-214	butanol
19	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$	C_2H_5	S	131	tetracloruro de carbono
20	 - CH_2	C_2H_5	S	196-197	butanol
21	$\text{Cl}-$  - CH_2-	C_2H_5	S	173	tolueno
22	 H	C_2H_5	S	215-216	butanol
23	 H	C_2H_5	S	238-239	butanol
24	 H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	S	215-216	etanol



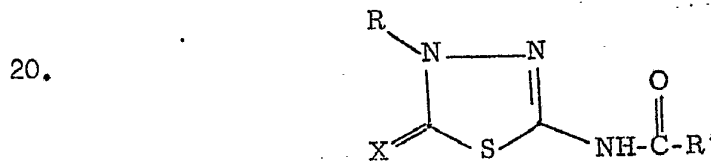
N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemana con el número P 20 03 145.2 de 24 de enero de 1970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE 2-ACILAMINO-1,3,4-TIADIAZOL-(TI)ONAS-(2),

10. caracterizándose por lo siguiente:

15.

1.- Procedimiento para la producción de 2-acilamino-1,3,4-tiadiazol-(ti)onas-(2), dotadas de propiedades herbicidas, de fórmula general:

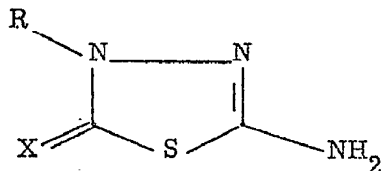


25. en la cual R es alquilo eventualmente sustituido por alcoxi, cicloalquilo, cicloalqueno que eventualmente puede llevar también anillos condensados aromáti-



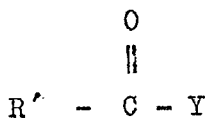
- cos o cicloalifáticos y puede estar sustituido por halógeno o radicales alquilo, aralquilo o arilo, pudiendo el arilo de los dos restos últimamente mencionados estar eventualmente sustituido por alquilo, alcoxi, halógeno, ciano nitro, trifluormetilo y/o dialquilamino; R'es alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, alqueno con 2 a 6 átomos de carbono o cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono y X es oxígeno o azufre, caracterizado porque 2-amino-1,3,4-tiadiazol-(ti)onas-(5) de fórmula

15.



en la cual R y X tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con derivados de ácido carboxílico de la fórmula

20.



25.

en la cual R'tiene el significado arriba definido e Y representa cloro, bromo o O-CO-R', eventualmente en presencia de un disolvente y/o un agente aceptor de ácidos a temperaturas comprendidas entre -20 y + 200°C, con

hij

38756129



preferencia entre 0 y 180°C.

2.- Procedimiento para la producción de 2-acilamino-1,3,4-tiadiazol-(ti)onas-(2), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de veintinueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

29 ENE. 1971

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODET
Firmado: A. GARCIA BRAVO

[Handwritten signature]