

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 NOV. 1978 ⁽¹⁶⁾ ES ⁽¹¹⁾

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	468408 ⁽¹⁰⁾ A 1
FECHA DE PRESENTACION	31-3-78

PATENTE DE INVENCION

⁽³⁰⁾ PRIORIDADES: ⁽³¹⁾ NUMERO	⁽³²⁾ FECHA	⁽³³⁾ PAIS
P 27 16 324.2	7 Abril 1977	Alemania

⁽⁴⁷⁾ FECHA DE PUBLICIDAD	⁽⁵¹⁾ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⁽⁵²⁾ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D/A01N	

⁽⁵⁴⁾ TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para la preparación de 1,2,3-tiadiazol-3-in-5-ili-den-ureas".

⁽⁷¹⁾ SOLICITANTE (S)
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 Berlin 65, Müllerstrasse 170-178 y 4619 Bergkamen, Waldstrasse 14, (Alemania)

⁽⁷²⁾ INVENTOR (ES)
Dr. Hans-Rudolf Krüger, Dr. Friedrich Arndt y Dr. Reinhart Rusch.

⁽⁷³⁾ TITULAR (ES)

⁽⁷⁴⁾ REPRESENTANTE
Carlos Fernández Candelas

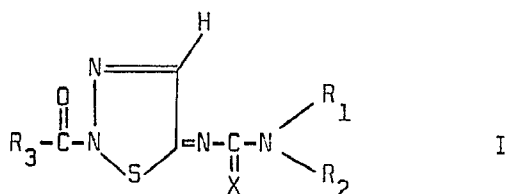
El invento concierne a un procedimiento para la -
preparación de nuevas 1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden-ureas -
para agentes con efecto regulador del crecimiento de plan -
tas, que contienen a estos compuestos.

5 Ya se conocen agentes herbicidas a base de carba-
moilamino-tiadiazoles, por ejemplo 2-(N,N-dimetilcarbamoila
mino)-5-metiltio-1,3,4-tiadiazol. En este caso se trata de
sustancias activas para la destrucción de plantas indesea -
bles.

10 Además ya se han conocido agentes para exfoliar -
plantas, por ejemplo tritiofosfato-tri-n-butilico (memoria
de patente de los Estados Unidos 2.954.467). No obstante, -
esta sustancia activa tiene un efecto no siempre satisfacto
rio; además de ello, su olor desagradable provoca una moles
15 tia por olor que se conserva con frecuencia durante días en
la porción circundante de superficies tratadas.

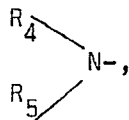
Es misión del presente invento la creación de un
procedimiento para la preparación de un agente que haga po-
sible un control del crecimiento natural y del desarrollo -
20 natural de plantas, y que como agente ampliamente inodoro -
posee un mejor efecto que los conocidos agentes exfoliado -
res.

Esta misión se resuelve de acuerdo con el invento
por medio de un procedimiento para la preparación de un --
25 agente, que está caracterizado por un contenido de al menos
una 1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden-urea de la fórmula gene -
ral



en la que R_1 significa hidrógeno o alcoholo eventualmente
 interrumpido una o varias veces por átomos de oxígeno o -
 de azufre; R_2 es un alcoholo eventualmente interrumpido -
 5 una o varias veces por átomos de oxígeno o de azufre, un
 radical hidrocarbonado cicloalifático eventualmente susti-
 tuído una o varias veces con alcoholo, un radical hidro-
 carbonado aromático eventualmente sustituido una o varias
 veces con alcoholo y/o halógeno y/o alcoholo y/o alcoxi
 10 y/o trifluorometilo y/o el grupo nitro; un radical hidro-
 carbonado heterocíclico eventualmente sustituido, que con-
 tiene, por lo menos, un átomo de nitrógeno, o R_1 y R_2 jun-
 tamente con el átomo de nitrógeno significan el grupo mor-
 folino, piperidino o pirrolidino, y R_3 significa hidróge-
 15 no, un radical alcoholo C_1-C_{18} , un radical alcoholo C_1-C_{18}
 sustituido, un radical alqueno C_2-C_8 , un radical aril-
 alcoholo- C_1-C_2 , un radical hidrocarbonado cicloalifático
 C_5-C_8 , un radical hidrocarbonado cicloalifático C_5-C_8 sus-
 tituido una o varias veces con alcoholo C_1-C_6 , un radical
 20 hidrocarbonado aromático eventualmente sustituido una o va-
 rias veces con alcoholo C_1-C_6 y/o halógeno y/o alcoxi -
 C_1-C_6 y/o el grupo nitro y/o el grupo trifluorometilo, un
 radical hidrocarbonado heterocíclico eventualmente susti-

tuído, un grupo alcoxi C_1-C_6 , un grupo alqueni-loxi o alqui-niloxi C_2-C_6 , un grupo ariloxi eventualmente sustituido, un grupo alcohilitio C_1-C_4 , un grupo ariltio o un grupo amino



5 en la que R_4 y R_5 son iguales o diferentes y en cada caso significan hidrógeno, alcoholo C_1-C_6 , arilo o arilo sustituido una o varias veces de igual o diferente modo con alcohilo C_1-C_6 , halógeno, alcoxi C_1-C_6 , el grupo nitro y/o el grupo trifluorometilo, y X significa un átomo de oxígeno o
10 de azufre.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento poseen sobresalientes propiedades reguladoras del crecimiento para plantas y superan en su efecto exfoliador al de agentes conocidos de este tipo.

15 Esta regulación natural del crecimiento por parte de los compuestos según el invento conduce a una modificación morfológica de las plantas, que puede ser comprobada con facilidad mediante observación visual. Tales modificaciones pueden ser comprobadas en cuanto al tamaño, la
20 conformación, el color de la planta tratada o de cualesquiera de sus partes.

En general, el efecto logrado puede ser designado como retardo. Se supone que se influye sobre el equilibrio hormonal de las plantas.

25 En el caso de determinadas plantas este desarro-

llo conduce a una disminución o supresión del crecimiento de las puntas o renuevos, con lo cual se logra un tallo principal o tronco más corto, y una ramificación lateral retardada.

5 Esta modificación del crecimiento natural conduce a plantas más frondosas, de menor tamaño.

 La utilización de los compuestos según el invento ofrece, por lo tanto, ventajas técnicas sorprendentes. Así, los agentes retardan en especial el crecimiento vegetativo, lo cual es con frecuencia muy deseable en el caso de plantas útiles. Además de ello, con los compuestos pueden lograrse otros efectos ventajosos, tales como por ejemplo la exfoliación de plantas, la formación multiplicada de renuevos de macollamiento y un acortamiento de los miembros axiales.

10

15

 En muchos tipos de plantas, tales como por ejemplo patatas, caña de azúcar, remolacha azucarera, uvas, melones, árboles frutales y plantas para ensilado, se puede lograr en el caso de represión del crecimiento apical incluso un aumento del contenido de carbohidratos de las plantas en la cosecha. En el caso de cultivos de frutales y de plantíos, la inhibición del crecimiento de las plantas conduce por otro lado a ramales más cortos y más repletos, por lo que las ramas son accesibles con mayor facilidad y, por consiguiente, se facilita el proceso de cosecha. En el caso de hierbas, finalmente, se logra una inhibición del crecimiento vertical, con lo cual se pueden aumentar los in -

20

25

tervalos de tiempo para la siega.

A los efectos especiales, provocados por los compuestos según el invento, pertenece también la exfoliación. Es conocido para el técnico en la materia que la exfoliación no es ningún efecto herbicida, y que incluso es indeseable la destrucción de las plantas tratadas, dado que las hojas permanecen adheridas a la planta destruída, y pueden ser dañadas las partes productivas de las plantas.

El sentido de la exfoliación, de llegar a un facilitamiento de la cosecha y a un producto de cosecha más puro, se puede perder por este modo. Por lo tanto, es necesario que la planta permanezca viva, mientras que las hojas se separen y caigan. Esto hace posible el desarrollo adicional de las partes productivas de las plantas, debiéndose impedir un nuevo crecimiento posterior de las hojas.

Los compuestos de acuerdo con el invento pueden ser utilizados ventajosamente en mezcla o sucesión de rociados con compuestos en sí conocidos, tales como por ejemplo:

auxina;

ácido α -(2-clorofenoxi)-propiónico;

ácido 4-clorofenoxiacético;

ácido 2,4-diclorofenoxiacético;

ácido indolil-3-acético;

ácido indolil-3-butírico;

- ácido α -naftilacético;
ácido β -naftoxiacético;
naftilacetamida;
ácido N-meta-tolilftalamídico;
- 5 giberelinas;
éster S,S,S-tri-n-butílico de ácido tritiofosfórico;
citoquinina;
ácido 2-cloroetilfosfónico;
ácido 2-cloro-9-hidroxi fluoren-9-carboxílico;
- 10 cloruro de 2-cloroetil-trimetilamonio;
N,N-dimetil-amida de ácido aminosuccínico;
cloruro de éster metílico de ácido 2-isopropil-4-dimetilamino-5-metilfenilpiperidín-1-carboxílico;
isopropilcarbamato de fenilo;
- 15 isopropilcarbamato de 3-clorofenilo;
2-(3-clorofenilcarbamoiloxi)-propionato de etilo;
hidrazida de ácido maleico;
ácido 2,3-dicloroisobutírico;
disulfuro de di-(metoxitiocarbonilo);
- 20 dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio;
ácido 3,6-endoxohexahidroftálico;
3-amino-1,2,4-tiazol;
derivados de 1,2,3-tiadiazolil-5-il-urea;
1-(2-piridil)-3-(1,2,3-tiadiazol-5-il)-urea;
- 25 2-butiltio-benzotiazol;
2-(2-metilpropiltio)-benzotiazol;
ácido 3,4-dicloroisotiazol-5-carboxílico;

2,3-dihidro-5,6-dimetil-1,4-ditiin-1,1,4,4-tetróxido;
 ácido arsénico;
 ácido cacodílico;
 5 cloratos, preferiblemente clorato cálcico, clorato potásico, clorato magnésico o clorato sódico;
 cianamida cálcica;
 yoduro potásico;
 cloruro magnésico;
 ácido abscísico o nonanol.

10 Además de ello, se puede lograr una activación del efecto y de la velocidad de efecto por ejemplo mediante aditivos acrecentadores del efecto, tales como disolventes orgánicos, agentes humectantes y aceites. Esto permite una disminución adicional de la cantidad de
 15 utilización de las sustancias activas propiamente dichas.

Convenientemente, los compuestos según el invento son aplicados en forma de preparados, tales como polvos, agentes para espolvorear, soluciones, emulsiones o suspensiones, con adición de sustancias de vehículo o
 20 agentes diluyentes líquidos y/o sólidos y eventualmente de agentes humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares de dispersión.

Sustancias de vehículo líquidas apropiadas son, por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos,
 25 ciclohexanona, isoforona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y además fracciones de aceites minerales.

Como sustancias de vehículo sólidas son apropiadas tierras minerales, por ejemplo tonsil, gel de sílice

ce, talco, caolín, arcilla de atapulgita, piedra caliza, ácido silícico y productos vegetales, por ejemplo harinas.

En cuanto a sustancias tensioactivas pueden mencionarse: por ejemplo, ligninsulfonato cálcico, polioxietilen-alcoholfenileteres, ácidos naftalenosulfónicos y sus sales, ácidos fenolsulfónicos y sus sales, condensados con formaldehído, alcohol graso-sulfatos así como ácidos bencenosulfónicos sustituidos y sus sales.

La proporción de las sustancias activas en los diferentes preparados puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, los agentes contienen alrededor de 10 a 80% en peso de sustancias activas, alrededor de 90 a 20% en peso de sustancias de vehículo líquidas o sólidas, así como eventualmente hasta 20% en peso de sustancias tensioactivas.

La proporción ponderal de las sustancias individuales en mezcla con diferentes sustancias activas debe ascender a valores desde aproximadamente 100:1 hasta 1:1000 preferiblemente de 10:1 hasta 1:1000, y se ajusta a la sensibilidad y a la capacidad para resistir de las plantas, al momento de la aplicación, a las condiciones climáticas y a las condiciones del suelo.

Las cantidades a utilizar para la regulación de seada del crecimiento de las plantas son, en el caso de tratamiento superficial, por lo general de 0,05 a 5 kg de sustancia activa/hectárea. En determinados casos estos límites pueden ser rebasados hacia abajo y hacia arriba. El

modo y la manera del efecto regulador del crecimiento dependen, por lo tanto, del momento del tratamiento, del tipo de las plantas y de la concentración de las mismas.

Los compuestos pueden ser aplicados de diferentes modos sobre las diversas partes de las plantas, tales como material de semillas, las raíces, el tallo, las hojas, los renuevos y las frutas. También se pueden realizar rociados antes del brote o formación de renuevos de las plantas o después del brote o formación de renuevos de las mismas. Contra una serie de malas hierbas pueden aparecer los efectos inhibitorios de un modo tal que equivalgan a una inhibición total del desarrollo incluido el follaje.

De los compuestos de acuerdo con el invento se distinguen por lo efectos descritos, especialmente, aquellos en los cuales, en la fórmula general I arriba indicada R_1 significa hidrógeno o alcoholilo con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, propilo, butilo, el radical R_2 significa alcoholilo con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo o etilo, cicloalcoholilo con 5 a 8 átomos de carbono, por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, arilo, tal como por ejemplo fenilo, halogenofenilo, alcoholil- C_1-C_4 -fenilo, alcoxi C_1-C_4 -fenilo, nitrofenilo, trifluorometilfenilo o un radical piridilo o pirimidilo sustituido una o varias veces, de igual o diferente modo, con radicales alcoholilo C_1-C_4 , radicales alcoxi C_1-C_4 , átomos de halógeno, el grupo nitro o el grupo trifluorometilo.

Entre los radicales designados con R_3 en la fórmula general I han de entenderse además, por ejemplo, como radicales alcohilo C_1-C_{18} : metilo, etilo, propilo, n-butilo, 1-etilpropilo, butilo terciario, n-heptilo, n-nonilo, n-undecilo, n-octadecilo, 3,3-dimetilpropilo, como radicales alcohilo C_1-C_{18} sustituidos: clorometilo, fluorometilo, 2-cloroetilo, 1-cloroetilo, diclorometilo, triclorometilo, fenoximetilo, 1-fenoxietilo, 2-fenoxietilo, (2,4-diclorofenoxi)-metilo, como radicales alqueno C_2-C_8 : 2-butenilo, 2-metil-2-propenilo, propen-1-ilo, como radicales hidrocarbonados cicloalifáticos C_5-C_8 : ciclo-pentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, como radicales hidrocarbonados alifático-aromáticos, bencilo, n-clorobencilo, como radicales hidrocarbonados aromáticos, fenilo, 3-clorofenilo, 2-clorofenilo, 4-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 3-nitrofenilo, 4-nitrofenilo, 2-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 2-furilo, como radicales alcoxilo C_1-C_6 : metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, como radicales alqueniloxi o alquiniloxi C_2-C_6 : 2-propeniloxi, 2-buteniloxi, 2-propiniloxi, como radicales ariloxi: fenoxi, 4-clorofenoxi, como radicales ariltio; feniltio, 4-clorofeniltio, como radicales alcohiltio C_1-C_4 : metiltio, etiltio, propiltio, y como grupos amino: metil-amino, dimetilamino, anilino, N-metilanilino y 4-cloroanilino. X representa un átomo de oxígeno o de azufre.

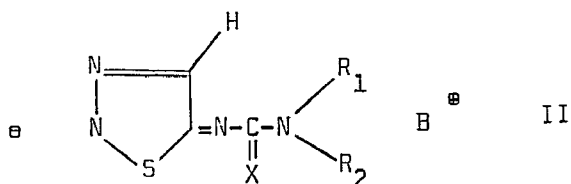
Compuestos de acuerdo con el invento con propie

dades especialmente ventajosas son, por ejemplo:

- 1-(2-Acetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenil-urea;
- Ester metílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tia
diazol-3-in-2-carboxílico;
- 5 Ester etílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tia-
diazol-3-in-2-carboxílico;
- Ester isobutílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-
tiadiazol-3-in-2-carboxílico;
- Ester isopropílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-
10 tiadiazol-3-in-2-carboxílico;
- Ester fenílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tia-
diazol-3-in-2-carboxílico;
- 1-(2-Cloroacetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenil-
urea;
- 15 S-éster etílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tia
diazol-3-in-2-tiocarboxílico;
- 1-(2-Benzoil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenil-urea;
- 3-(2-Acetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-1-metil-1-fenil-
urea;
- 20 Ester metílico de ácido 5-metilfenilcarbamoilimino-1,2,3-
tiadiazol-3-in-2-carboxílico; y
- S-éster etílico de ácido 5-metilfenilcarbamoilimino-1,2,3-
tiadiazol-3-in-2-tiocarboxílico.

Los compuestos según el invento hasta ahora desco
25 nocidos en la bibliografía, pueden ser preparados, por -
ejemplo:

A) haciendo reaccionar compuestos metálicos de la fórmula
general



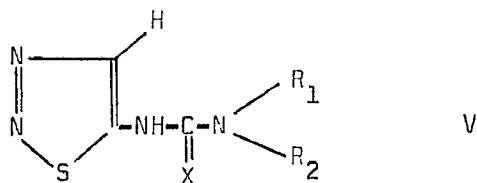
con halogenuros de acilo de la fórmula general



isocianatos de la fórmula general



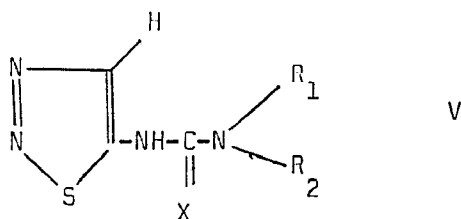
- 5 B) haciendo reaccionar (1,2,3-tiadiazol-5-il)-ureas de la fórmula general



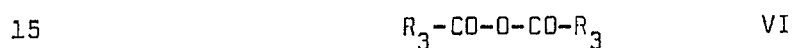
en presencia de agentes fijadores de ácidos, con halogenuros de acilo de la fórmula general



- C) haciendo reaccionar (1,2,3-tiadiazol-5-il)-ureas de la fórmula general



con anhídridos de ácido de la fórmula general



eventualmente en presencia de un catalizador, en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_5 y X tienen los significados arriba indicados, Y significa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo -

de cloro y B significa un equivalente metálico monovalente, preferiblemente un átomo de sodio, potasio o litio.

La reacción de los participantes en la misma se efectúa entre 0 y 120°, pero en general a la temperatura ambiente. Para la síntesis de los compuestos según el invento los reaccionantes son empleados en cantidades casi equimolares. Como medios de reacción son apropiados disolventes orgánicos polares. La elección de los disolventes o agentes de suspensión se ajusta al empleo de los correspondientes halogenuros de acilo, de los aceptadores de ácidos utilizados y de los compuestos metálicos.

Como disolventes o agentes de suspensión se mencionarán a modo de ejemplo: nitrilos de ácidos, tales como acetonitrilo, éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano, amidas de ácidos, tales como dimetilformamida, cetonas, tales como acetona.

Como aceptadores de ácidos son apropiadas bases orgánicas, tales como por ejemplo trietilamina o N,N-dimetilaminilina o bases piridínicas o bases inorgánicas, tales como óxidos, hidróxidos y carbonatos de los metales alcalino-térreos y alcalinos. Bases líquidas tales como piridina pueden emplearse simultáneamente como disolventes.

Los compuestos de acuerdo con el invento preparados de acuerdo con los modos de procedimiento arriba citados pueden ser aislados desde la mezcla de reacción según procedimientos usuales, por ejemplo separando por destilación el disolvente empleado a presión normal o reducida o me

dante precipitación con agua.

Los compuestos de acuerdo con el invento consti-
tuyen por lo general cuerpos amarillentos, inodoros y cris-
talinos, que son difícilmente solubles en agua y en hidro-
5 carburos alifáticos, solubles desde moderadamente hasta -
bien en hidrocarburos halogenados tales como cloroformo y
tetracloruro de carbono, cetonas, tales como acetona, ami-
das de ácidos carboxílicos tales como dimetilformamida, -
sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido; nitrilos de áci-
10 dos carboxílicos tales como acetonitrilo y alcoholes infe-
riores tales como metanol y etanol. Como disolventes para
la recristalización se ofrecen especialmente tetracloruro
de carbono, cloroformo, acetonitrilo y dimetilformamida.

Los productos de partida para la preparación de
15 los compuestos según el invento son en sí conocidos o pueden
ser preparados de acuerdo con procedimientos en sí conoci-
dos.

Los siguientes ejemplos explican la preparación
de los compuestos de acuerdo con el invento:

20 EJEMPLO 1

1-(Acetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea (Com-
puesto N° 1).

A una solución de 5,5 g (0,025 moles) de 1-fenil-
3-(1,2,3-tiadiazol-5-il)-urea en 40 ml de piridina se aña-
25 den gota a gota a 25°C en el espacio de 5 minutos, 2,14 ml
(0,03 moles) de cloruro de acetilo. Después de reposar du-

rante la noche a la temperatura ambiente se diluye con hielo/agua; los cristales resultantes son filtrados con succión y lavados posteriormente con agua y a continuación se cados en vacío. La recristalización se efectúa en acetonitrilo. Rendimiento: 5,3 g = 80,9% de la teoría, cristales amarillos de punto de fusión: 186°C (con descomposición).

EJEMPLO 2

1-(2-cloroacetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenil-urea (Compuesto Nº 2)

10 5,5 g (0,025 moles) de 1-fenil-3-(1,3,3-tiadiazol-5-il)-urea son añadidos a la temperatura ambiente a una solución de 8,55 g (0,05 moles) de anhídrido de ácido cloroacético en 25 ml de acetonitrilo. Se mezcla luego con tres gotas de piridina y se sigue agitando durante 3 horas más a
15 la temperatura ambiente. La papilla cristalina intensamente coloreada de amarillo es luego diluida con hielo/agua y filtrada con succión. Se lava posteriormente con agua y a continuación se seca en vacío. La recristalización se efectúa en acetonitrilo. Rendimiento: 6,3 g = 85% de la teoría;
20 cristales amarillos de punto de fusión: 189°C (con descomposición).

De manera análoga se pueden preparar los otros compuestos de acuerdo con el invento.

Compuesto Nº.	Nombre	Constante física
5	3 Ester metílico de ácido 5-fenil- carbamoilimino-1,2,3-tiadiazol- 3-in-2-carboxílico	p. f.: 167,5°C (con descomposición)
	4 Ester etílico de ácido 5-fenil- carbamoilimino-1,2,3-tiadiazol- 3-in-2-carboxílico	p. f.: 161,5°C (con descomposición)
10	5 Ester isobutílico de ácido 5-fe- nilcarbamoilimino-1,2,3-tiadia- zol-3-in-2-carboxílico	p. f.: 181°C (con descomposición)
	6 Ester isopropílico de ácido 5- fenilcarbamoilimino-1,2,3-tia- diazol-3-in-2-carboxílico	p. f.: 172°C (con descomposición)
15	7 Ester fenílico de ácido 5-fe- nilcarbamoilimino-1,2,3-tiadia- zol-3-in-2-carboxílico	p. f.: 197°C (con descomposición)
20	8 S-éster etílico de ácido 5-fe- nilcarbamoilimino-1,2,3-tia - diazol-3-in-2-tiocarboxílico	p. f.: 206°C (con descomposición)
	9 1-(2-Benzoil-1,2,3-tiadiazol-3- in-5-iliden)-3-fenilurea	p. f.: 210°C (con descomposición)
	10 1-(2-Decanoil-1,2,3-tiadiazol- 3-in-5-iliden)-3-fenilurea	p. f. : 180°C (con descomposición)
25	11 1-(2-Fenoxiacetil-1,2,3-tia- diazol-3-in-5-iliden)-3-feni- lurea	p. f. : 197°C (con descomposición)
	12 1-Fenil-3-(2-propionil-1,2,3- tiadiazol-3-in-5-iliden)-urea	p. f.: 198°C (con descomposición)
30	13 1-(2-(3-Cloropropionil)-1,2,3- tiadiazol-3-in-iliden)-3-fenil- urea	p. f. : 194°C (con descomposición)
	14 1-(2-Butiril-1,2,3-tiadiazol-3- in-5-iliden)-3-fenilurea	p. f.: 195°C (con descomposición)
35	15 1-(2-Isobutiril-1,2,3-tiadia- zol-3-in-5-iliden)-3-fenil- urea	p. f.: 197°C (con descomposición)
	16 1-(2-Pentanoil-1,2,3-tiadiazol- 3-in-5-iliden)-3-fenilurea	p. f.: 195°C (con descomposición)

Compuesto Nº	Nombre	Constante física
17	1-Fenil-3-(2-pivaloil-1,2,3-tia diazol-3-in-5-iliden)-urea	p. f. : 184°C (con descomposición)
5	18 1-(2-(2-Clorobenzoil)-1,2,3-tia diazol-3-in-5-iliden)-3-fenilu- rea	p. f.: 202°C (con descomposición)
10	19 Ester butílico de ácido 5-fenil- carbamoilimino-1,2,3-tiadiazol- 3-in-2-carboxílico	p. f. : 152°C (con descomposición)
	20 Dimetilamida de ácido 5-fenilcar- bamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3- in-2-carboxílico	p. f. : 210°C (con descomposición)
15	21 1-(2-(3-Clorobenzoil)-1,2,3-tia- diazol-3-in-5-iliden)-3-fenilu- rea	p. f. : 183°C (con descomposición)
	22 1-(2-Acetil-1,2,3-tiadiazol-3-in- 5-iliden)-3-metil-3-fenilurea	p. f. : 155-156°C
20	23 Ester metílico de ácido 5-metil- fenilcarbamoilimino-1,2,3-tia- diazol-3-in-2-carboxílico	p. f. : 137°C (con descomposición)
	24 Ester etílico de ácido 5-metilfe- nilcarbamoilimino-1,2,3-tiadia- zol-3-in-2-carboxílico	p. f.: 98-99°C (con descomposición)
25	25 1-(2-Benzoil-1,2,3-tiadiazol-3- in-5-iliden)-3-metil-3-fenilurea	p. f.: 131-133°C
	26 S-éster etílico de ácido 5-metil fenilcarbamoilimino-1,2,3-tia- diazol-3-in-2-tiocarboxílico	p. f.: 80-81°C
30	27 Ester propílico de ácido 5-metil fenilcarbamoilimino-1,2,3-tia- diazol-3-in-2-carboxílico	p. f.: 102°C (con descomposición)
35	28 Ester isopropílico de ácido 5-me- tilfenilcarbamoilimino-1,2,3-tia diazol-3-in-2-carboxílico	p. f. : 117°C (con descomposición)
	29 Ester fenílico de ácido 5-metilfe- nilcarbamoilimino-1,2,3-tiadia- zol-3-in-2-carboxílico	p. f. : 139-140°C (con descomposición)
40	30 S-éster metílico de ácido 5-metil- fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadia- zol-3-in-2-tiocarboxílico	p. f.: 110-111°C

Compuesto Nº	Nombre	Constante física
5	31 S-éster propílico de ácido 5-metilfenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-tiocarboxílico	p. f.: 97-98°C
	32 S-éster fenílico de ácido 5-metil-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-tiocarboxílico	p. f.: 137-138°C
10	33 1-Metil-1-fenil-3-(2-pivaloil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-urea	p. f.: 119-120°C
	34 1-(2-Isopropionil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-metil-3-fenilurea	p. f.: 82-84°C
15	35 1-(2-(2-Clorobenzoil)-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-metil-3-fenilurea	p. f.: 112-113°C
20	36 Ester alílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	p. f.: 160°C (con descomposición)
	37 1-(2-Acetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-(2-piridil)-urea	p. f.: 194°C (con descomposición)
25	38 S-éster metílico de ácido 5-(2-piridilcarbamoilimino)-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-tiocarboxílico	p. f.: 230°C (con descomposición)
	39 S-éster etílico de ácido 5-(2-piridilcarbamoilimino)-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-tiocarboxílico	p. f.: 233°C (con descomposición)
30	40 1-(2-Butiril-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-(2-piridil)-urea	p. f.: 201°C (con descomposición)
	41 Ester propílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	p. f.: 157-158°C
35	42 S-éster propílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-tiocarboxílico	p. f.: 199°C (con descomposición)
	43 1-(2-(3,4-Diclorobenzoil)-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	p. f.: 210,5°C (con descomposición)

Compuesto Nº	Nombre	19 Constante física
5	44 1-Metil-1-fenil-1-(2-propionil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-urea	p. f.: 109-110°C
	45 Ester metílico de ácido 5-(2-piridilcarbamoilimino)-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	p. f.: 182°C (con descomposición)
10	46 Ester etílico de ácido 5-(2-piridilcarbamoilimino)-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	p. f.: 200°C (con descomposición)
	47 S-éster fenílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-in-2-tiocarboxílico	p. f.: 227°C (con descomposición)
15	48 1-(2-(2-Furoil)-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	p. f.: 218°C (con descomposición)
	49 1-(2-(3-Metilbutiril)-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	p. f.: 192°C (con descomposición)
20	50 S-éster metílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-tiocarboxílico	p. f.: 227°C (con descomposición)
25	51 1-(2-(4-Clorobenzoil)-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-(2-piridil)-urea	p. f.: 220°C (con descomposición)
	52 1-(2-Acetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-feniltiourea	p. f.: 206°C (con descomposición)
	53 1-(2-Benzoil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-(2-piridil)-urea	p. f.: 215°C (con descomposición)
30	54 1-(2-Ciclohexilcarbonil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	p. f.: 192-194°C
	55 1-(2-Acetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3,3-dimetilurea	p. f.: 186-187°C
35	56 1-(2-Benzoil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3,3-dimetilurea	p. f.: 177-177,5°C
	57 Ester hexílico de ácido 5-(fenilcarbamoilimino)-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	p. f.: 148-149°C
40	58 1-(2-Crotonil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-urea	p. f.: 174°C (con descomposición)

Compuesto Nº	Nombre	Constante física
59	1-(2-(4-Clorobenzoil)-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	p. f.:207-209°C (con descomposición)
5	60 Ester butílico secundario de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	p. f.:134-135°C
10	61 Dimetilamida de ácido 5-dimetilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	p. f.:157-158°C
62	Dimetilamida de ácido 5-(2-piridil carbamoilimino)-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	p. f.: 199°C (con descomposición)

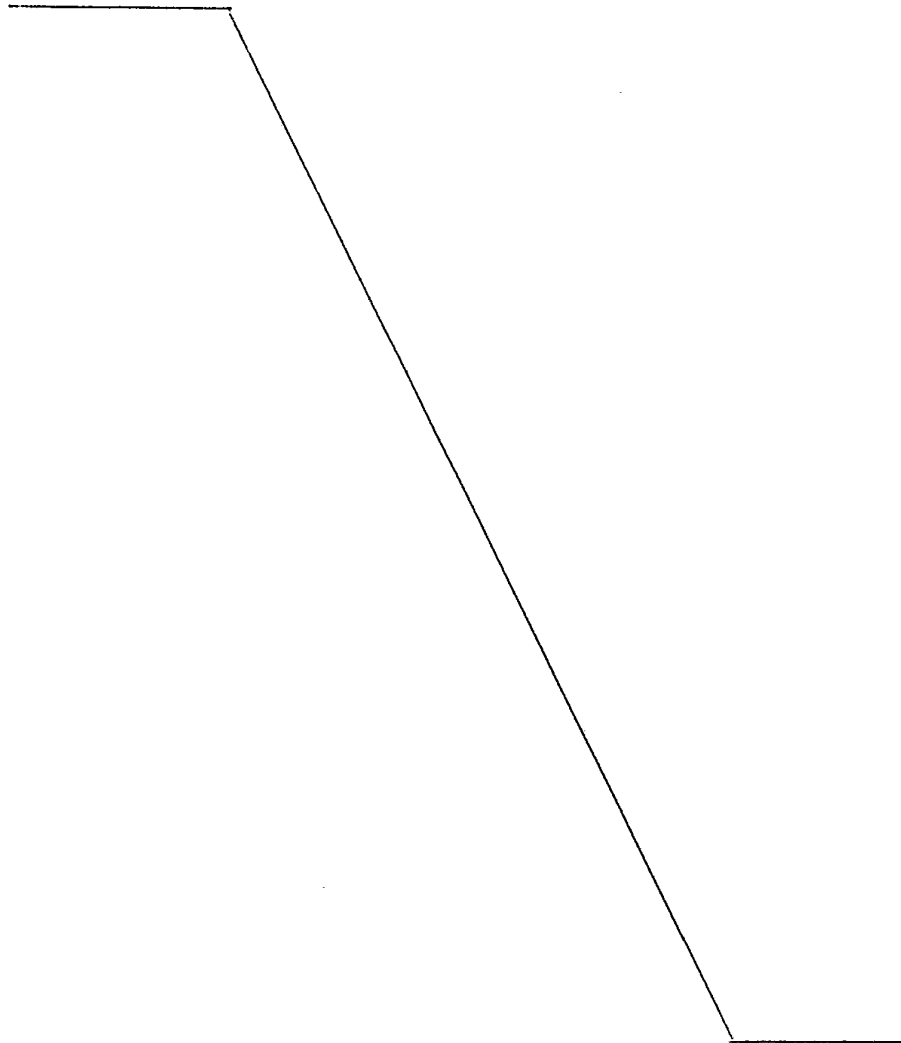
Los siguientes ejemplos de realización sirven para explicar el modo de efecto y las posibilidades de utilización de los compuestos de acuerdo con el invento.

EJEMPLO 3

En un ensayo en invernadero, habas enanas (*Phaseolus vulgaris*) sembradas en macetas después de haberse formado las hojas primarias y habas de soja (*Glycine maxima*) al comienzo del desarrollo de la primera hoja trébol - fueron tratadas con diversas cantidades de utilización - (0,1 y 3 kg de sustancia activa/hectárea) de los compuestos de acuerdo con el invento siguientes: Para ello la sustancia activa fue formulada como polvo para rociar al 20% y aplicada en suspensión acuosa con un consumo de líquido de 500 litros de caldo de rociado por hectárea. El efecto regulador del crecimiento fue determinado dos semanas después del tratamiento mediante medición de longitud del 1º

internodio. Los resultados de medición fueron puestos en relación con los de plantas testigo no tratadas y se calcularon como retardo porcentual del crecimiento.

Tal como puede verse a partir de la tabla, a lo largo de un amplio margen de concentraciones se logró un efecto regulador del crecimiento con los compuestos según el invento, sin que apareciese ningún deterioro por quemaduras en las hojas.



Compuestos de acuerdo con el invento	Cantidad de utilización kg/ha.	Retardo del crecimiento en % respecto a	
		plante no tratada	Heba de soja
1-(Acetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenil-urea	0,1 3	40 60	45 70
Ester metílico de ácido 5-fenil-carbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,1 3	35 60	30 60
Ester etílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,1 3	45 65	50 70
Ester isobutílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,1 3	25 60	25 60
Ester isopropílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,1 3	25 60	30 60
1-(2-Cloroacetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenil-urea	0,1 3	30 65	30 65
S-éster etílico de ácido 5-fenil-carbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-tiocarboxílico	0,1 3	25 60	25 60
1-(2-Benzoil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,1 3	30 65	25 60

Compuestos de acuerdo con el invento	Cantidad de utilización kg/ha.	Retardo del crecimiento en % respecto a planta no tratada	
		Haba enana	Haba de soja
1-Fenil-3-(2-propionil-1,2,3-tiazol-3-in-5-iliden)-urea	0,1 3	30 50	30 50
1-(2-(3-Cloropropionil)-1,2,3-tiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,1 3	25 55	25 55
1-(2-Butiril-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,1 3	35 65	35 45
1-(2-Isobutiril-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,1 3	20 60	20 60
1-(2-Pentanoil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,1 3	20 60	35 55
1-fenil-3-(2-pivaloil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-urea	0,1 3	35 55	30 55
Ester butílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,1 3	25 50	25 50
Dimetilamida de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,1 3	25 45	20 50
Ester metílico de ácido 5-metilfenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,1 3	20 30	60 70

EJEMPLO 4

En un ensayo en invernadero, las plantas de cultivo tomates de siembra, patatas y sorgo, y la mala hierba *Cyperus esculentus* fueron tratadas después del brote con una dosificación de 0,3 kg de sustancia activa/hectárea del compuesto abajo mencionado. Para ello, la sustancia activa fue formulada como polvo para rociar al 20% y fue aplicada en forma de suspensión acuosa con un consumo de líquido de 500 litros de caldo para rociar por hectárea. El efecto fue evaluado dos semanas después del tratamiento, significando 10 = sin influencia sobre las plantas y 0 = inhibición total del crecimiento de las plantas. Tal como puede verse en la tabla, sorprendentemente no se comprobó ningún efecto en las plantas de cultivo mencionadas, mientras que el tipo de planta *Cyperus esculentus* mundialmente conocido como mala hierba extremadamente difícil de combatir juntamente con *Cyperus rotundus*, fue inhibida totalmente en cuanto a su desarrollo, de modo que era totalmente imposible una propagación vegetativa o generativa.

Compuesto de acuerdo con el invento	Patata	Tomate de siembra	Sorgo	<i>Cyperus esculentus</i>
1-(2-Acetil-1,2,3-tig diazol-3-in-5-iliden)-3-metil-3-fenil-urea	10	10	10	0
No tratado	10	10	10	10

EJEMPLO 5
=====

Plantas de algodón en crecimiento en la etapa de 7 a 8 hojas vegetativas desarrolladas fueron tratadas (repeticiones 4 veces) con las sustancias activas y dosificaciones que seguidamente se indican. La cantidad de agua utilizada fue de 500 litros/hectárea. Después de unos pocos días se comprobó el porcentaje de hojas desprendidas.

	Compuestos de acuerdo con el invento	Sustancia activa kg/ha	% de exfoliación
10	1-(2-Acetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,05	53,3
	1-(2-Cloroacetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,05	66,7
15	Agente comparativo (según la memoria de patente de los Estados Unidos 2.954.407)		
	Tritiofosfato de tri-n-butilo	0,05	33,3

Tal como puede verse en este ejemplo y también en los siguientes ejemplos, los compuestos de acuerdo con el invento tienen un efecto más rápido o más intenso que el del agente comparativo ya conocido.

EJEMPLO 6
=====

Plantas de algodón en crecimiento en la etapa de 7 a 8 hojas vegetativas genuinas desarrolladas fueron tratadas (repeticiones 4 veces) con las sustancias activas y dosificaciones seguidamente indicadas. La cantidad de agua -

utilizada fue de 500 litros/ha. Después de unos pocos días se comprobó el porcentaje de hojas desprendidas.

	Compuestos de acuerdo con el invento	Sustancia activa kg/ha	% de exfoliación
5	Ester metílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,05	87,1
		0,5	100
10	Ester isobutílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,05	67,7
		0,5	100
	Ester isopropílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,05	90,3
		0,5	93,6
15	Ester fenílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,05	90,3
		0,5	93,6
	Agente comparativo (según la memoria de patente de los Estados Unidos 2.954.467)		
20	Tritiofosfato de tri-n-butilo	0,05	6,4
		0,5	51,6

EJEMPLO 7

=====

Plantas jóvenes de hibisco en la etapa de 8 a 11 hojas fueron tratadas tal como se indica en el Ejemplo 6.

25 Los resultados pueden deducirse de la siguiente tabla:

	Compuestos de acuerdo con el invento	Sustancia activa kg/ha	% de exfoliación
30	1-(Acetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,05	83,3
		0,5	83,3
	Ester etílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,05	83,3

	Compuestos de acuerdo con el invento	Sustancia activa kg/ha	% de exfoliación
	1-(2-Cloroacetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,05	94,6
5	S-éster etílico de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-tiocarboxílico	0,05	56,8
	1-(2-Benzoil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,05	83,8
10	1-(2-Decanoil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,05	86,5
	1-(2-fenoxiacetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-fenilurea	0,05	78,4
15	Agente comparativo (según la memoria de patente de los Estados Unidos 2.954.467)		
	Tritiofosfato de tri-n-butilo	0,05	0
		0,5	18,9

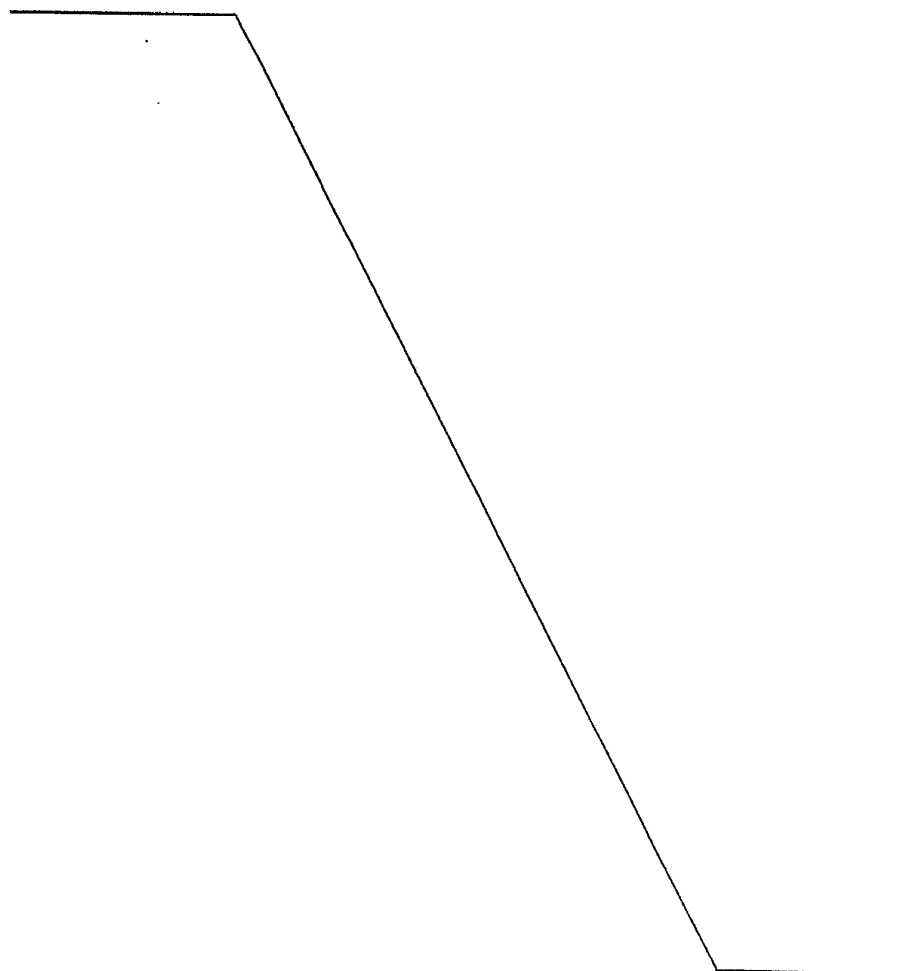
EJEMPLO 8

=====

Plantas jóvenes de hibisco en la etapa de 9 a 12 hojas, fueron tratadas, tal como se indica en el Ejemplo 6. Los resultados pueden deducirse de la siguiente tabla:

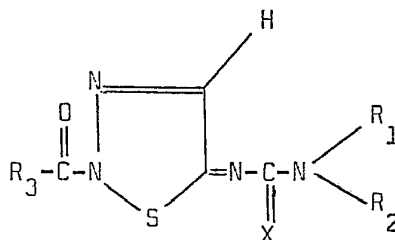
	Compuestos de acuerdo con el invento	Sustancia activa kg/ha	% de exfoliación
25	1-(2-(3-Cloropropionil)-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden-fenilurea	0,05	81,4
	1-(2-(2-Clorobenzoil)-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden-fenilurea	0,05	51,2
30	Dimetilamida de ácido 5-fenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,05	23,3
	1-(2-Acetil-1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden)-3-metil-3-fenilurea	0,05	46,5

Compuestos de acuerdo con el invento	Sustancia activa kg/ha	% de exfoliación
5 Ester metílico de ácido 5-metilfenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-carboxílico	0,05	62,8
S-éster etílico de ácido 5-metilfenilcarbamoilimino-1,2,3-tiadiazol-3-in-2-tiocarboxílico	0,05	81,4
10 Agente comparativo (según la memoria de patente de los Estados Unidos 2.954.467)		
Tritiofosfato de tri-n-butilo	0,05	2,4
	0,5	52,4



- REIVINDICACIONES -

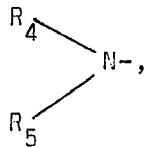
1.- Procedimiento para la preparación de 1,2,3-tiadiazol-3-in-5-iliden-ureas de la fórmula general



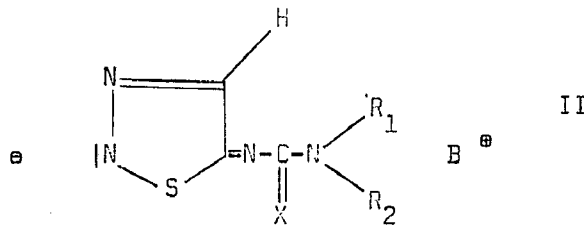
5 en la que R_1 significa hidrógeno o alcoholo eventualmente interrumpido una o varias veces por átomos de oxígeno o de azufre, R_2 significa un alcoholo eventualmente interrumpido una o varias veces por átomos de oxígeno o de azufre, un radical hidrocarbonado cicloalifático eventualmente sustituido una o varias veces con alcoholo, un radical hidrocarbonado aromático eventualmente sustituido una o varias veces con alcoholo y/o halógeno y/o alcohilitio y/o alcoxí y/o trifluorometilo y/o el grupo nitro, un radical hidrocarbonado heterocíclico eventualmente sustituido que
10 contiene por lo menos un átomo de nitrógeno, o R_1 y R_2 juntamente con el átomo de nitrógeno significan el grupo morfolino, piperidino o pirrolidino, y R_3 significa hidrógeno, un radical alcoholo C_1-C_{18} , un radical alcoholo C_1-C_{18} sustituido, un radical alquenilo C_2-C_8 , un radical aril-alcoholo C_1-C_2 , un radical hidrocarbonado cicloalifático C_5-C_8 , un radical hidrocarbonado cicloalifático C_5-C_8 sustituido una o varias veces con alcoholo C_1-C_6 , un ra-

Handwritten signature

dical hidrocarbonado aromático eventualmente sustituido -
 una o varias veces con alcoholo C_1-C_6 y/o halógeno y/o al-
 coxi C_1-C_6 y/o el grupo nitro y/o el grupo trifluorometi-
 lo, un radical hidrocarbonado heterocíclico eventualmente
 5 sustituido, un grupo alcoxi C_1-C_6 , un grupo alqueniloxi o
 alquiniloxi C_2-C_6 , un grupo ariloxi eventualmente susti-
 tuído, un grupo alcoholitio C_1-C_4 , un grupo ariltio o un -
 grupo amino



10 en la que R_4 y R_5 son iguales o diferentes y en cada caso
 significan hidrógeno, alcoholo C_1-C_6 , arilo o arilo susti-
 tuído una o varias veces, de igual o diferente modo, con -
 alcoholo C_1-C_6 , halógeno, alcoxi C_1-C_6 , el grupo nitro y/o
 el grupo trifluorometilo y X significa un átomo de oxígeno
 15 o de azufre, caracterizado porque A) se hacen reaccionar
 compuestos metálicos de la fórmula general



con halogenuros de acilo de la fórmula general

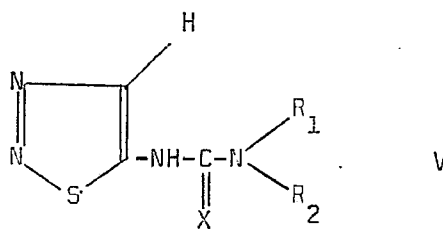


20 isocianatos de la fórmula general



Handwritten signature

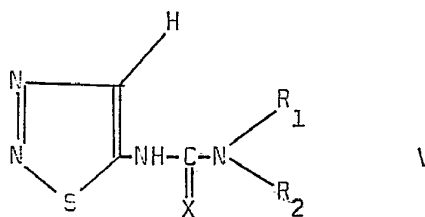
B) se hacen reaccionar (1,2,3-tiadiazol-5-il)-uras de la fórmula general



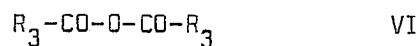
en presencia de agentes fijadores de ácidos con halogenu-
5 ros de acilo de la fórmula general



o C) se hacen reaccionar (1,2,3-tiadiazol-5-il)-ureas de la fórmula general



10 con anhídridos de ácidos de la fórmula general



eventualmente en presencia de un catalizador, en donde R_1 ,
 R_2 , R_3 , R_5 y X tienen los significados arriba indicados, Y
significa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo
15 de cloro y B significa un equivalente metálico monovalente,
preferentemente un átomo de sodio, potasio o litio.

2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1,2,3-

TIADIAZOL-3-IN-5-ILIDEN-UREAS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 MAR 1978

CARLOS FERNANDEZ CADELAS
P P

