



ESPAÑA

10 ES	11 21	NÚMERO 47107	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 23-6-78	

Concedido el Registro de ~~la~~ ~~con~~ los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria ~~de~~
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 28 523.0	23 Junio 1977	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02D	

64 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para la preparación de derivados de ácidos 1,2,3-tiazol-5-carboxílicos".

71 SOLICITANTE (ES)
"SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1000 Berlin 65, Müllerstrasse 170-178 y en 4619 Bergkamen, Waldstrasse 14 (ALEMANIA)
72 INVENTOR (ES)
Dr. Friedrich Arndt y Dr. Hans-Rudolf Krüger
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE
Carlos Fernández Candelas

El invento concierne a un procedimiento para la -
preparación de nuevos derivados de ácidos 1,2,3-tiadiazol-
5-carboxílicos con efecto herbicida y regulador del creci-
miento.

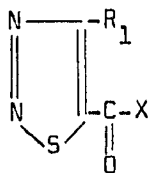
5 En la producción de plantas la represión de malas
hierbas ha de cumplir tres funciones esenciales: debe asegu-
rar los rendimientos de cosecha, garantizar la utilizabili-
dad de los productos cosechados y mejorar las condiciones -
de trabajo y de producción. En muchos casos, la moderna re-
10 presión de malas hierbas constituye incluso en primer térmi-
no la condición previa para la plena mecanización de un sec-
tor de explotación, tal como por ejemplo el cultivo de ce-
reales, de maíz o de remolacha, o proporciona la possibili-
dad de introducir nuevos procedimientos de laboreo del sue-
15 lo y de preparación de siembra, tales como por ejemplo el -
procedimiento de siembra directa aplicado en el caso de -
maíz, cereales, soja y algodón.

Los herbicidas hasta ahora conocidos todavía no -
cumplen de modo óptimo las funciones expuestas, que son de
20 importancia especial para el perfeccionamiento y desarro-
llo de la economía agrícola y jardinera, por lo que se pre-
senta aquí una amplia necesidad de obtener una mejora de la
técnica de represión de malas hierbas.

Es, por lo tanto, misión del presente invento, un
25 procedimiento para la preparación de un agente que haga po-
sible mejorar la técnica de represión de malas hierbas.

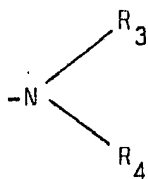
El agente obtenido por el procedimiento de acuer-

do con el invento, está caracterizado por un contenido de -
al menos un compuesto de la fórmula general



I,

en la que R_1 significa hidrógeno o un radical alcohilo even-
5 tualmente interrumpido una o varias veces por átomos de oxí-
geno o de azufre y eventualmente sustituido con halógeno, y
X significa el radical $-Y-R_2$, siendo R_2 hidrógeno, alcohilo
eventualmente sustituido, arilo eventualmente sustituido, -
10 aril-alcohilo C_1-C_2 eventualmente sustituido o un equivalen-
te monovalente de metal y representando Y un átomo de oxí-
geno o de azufre, o X significa el radical



en la que R_3 y R_4 son iguales o diferentes y significan en
cada caso hidrógeno, un radical alcohilo C_1-C_{18} , un radical
15 C_1-C_{18} sustituido, un radical alquenilo o alquinilo C_2-C_8 ,
un radical aril-alcohilo C_1-C_3 eventualmente sustituido, un
radical hidrocarbonado cicloalifático C_3-C_8 eventualmente -
sustituido, un radical cicloalcohol C_3-C_8 -alcohilo C_1-C_3
eventualmente sustituido, un radical hidrocarbonado aromáti-
20 co eventualmente sustituido una o varias veces con alcohilo

C_1-C_6 y/o con halógeno y/o con alcoxi C_1-C_6 y/o con el grupo trifluorometilo, o R_3 y R_4 , en común con el átomo de nitrógeno, representan el grupo morfolino, piperidino y pirrolidino.

5 Los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento se caracterizan por un efecto herbicida en la tierra y/o en las hojas contra malas hierbas de semillas y malas hierbas perennes. El efecto es en parte sistémico. Se pueden combatir de modo especialmente ventajoso especies dicotiledóneas y monocotiledóneas de malas hierbas de las familias

10 Digitalis, Trifolium, Portulaca, Papaver, Daucus, Kochia, Gypsophyla, Lactuca, Solanum, Escholtzia, Cheiranthus, Phacelia, Euphorbia, Linum, Convolvulus, Brassica, Datura, Cichorium, Ipomea, Setaria, Agrostis, Phleum, Alopecurus, Phalaris, Dactylis, Festuca, Arrhenaterum, Lolium, Bromus, Ave

15 na, Allium, Cucumis, Medicago, Stellaria, Senecio, Matricaria, Lamium, Centaurea, Amaranthus, Galium, Chrysanthemum, Polygonum, Sorghum, Alopecurus, Echinochloa, Digitaria, Cyperus, Poa y otros.

20 Las cantidades a aplicar para una represión de malas hierbas son de aproximadamente 0,5 a 5 kg de sustancia activa/hectárea.

Una represión selectiva de malas hierbas es posible por ejemplo en cultivos de cereales, algodón, habas de soja y en plantíos. El máximo efecto lo desarrollan estas sustancias activas cuando son rociadas sobre un contingente ya existente de malas hierbas o antes de su brote. Los cul-

25

tivos de siembra mencionados pueden ser también sembrados en hileras algunos días después del rociado.

Los compuestos individuales obtenidos por el presente invento pueden modificar también el desarrollo natural de las plantas para lograr de diferentes propiedades útiles desde el punto de vista agrícola o jardinero.

La aplicación de los compuestos obtenidos según el invento puede efectuarse sobre semillas, plantículas o embriones antes o después del brote, sobre raíces, tallos, hojas, flores, frutas u otras partes de plantas.

En general, el control del crecimiento natural puede reconocerse visualmente por modificación del tamaño, de la configuración, del color o de la estructura de la planta tratada o de una cualquiera de sus partes.

Las modificaciones morfológicas observables visualmente, presuponen siempre una modificación de procesos fisiológicos y bioquímicos en la planta. El técnico en la materia dispone de numerosos procedimientos analíticos para comprobar el tipo y la extensión de la modificación química y fisiológica. A modo de ejemplo se mencionan las siguientes modificaciones del desarrollo de plantas que pueden ser causadas por los compuestos de acuerdo con el invento:

- inhibición del crecimiento vertical;
- inhibición del desarrollo de las raíces;
- estimulación del brote de las yemas o de los brotes de macollamiento;
- intensificación de la formación de colorantes vege-

tales;

desfoliación.

Los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento cumplen, por lo tanto, sorprendentemente en grado hasta
5 ahora desconocido todas las funciones necesarias para obtener una mejora de la técnica de represión de malas hierbas.

De los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento se distinguen especialmente por los efectos descritos aquéllos en los cuales, en la fórmula general I arriba indicada, R_1 significa hidrógeno o alcoholo C_1-C_4 eventualmente sustituido con cloro o bromo, por ejemplo metilo, propilo, clorometilo o bromometilo, el radical R_2 significa hidrógeno o alcoholo C_1-C_4 , por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hidrocarburos aromáticos, por ejemplo fenilo,
10 lo, 4-clorofenilo, 4-nitrofenilo, 3-clorofenilo, 2-clorofenilo o 4-metilfenilo, un átomo de metal alcalino, preferiblemente un átomo de litio, sodio o potasio o un correspondiente equivalente de un metal divalente, por ejemplo zinc, manganeso, calcio, magnesio o bario, e Y significa oxígeno
15 o azufre y en que R_3 y R_4 , iguales o distintos, significan hidrógeno, un radical alcoholo C_1-C_8 eventualmente sustituido con halógeno, con fenoxi, con dialcoholamino, con alcoxi o con alcoxicarbonilo, un radical alquenilo o alquinilo
20 C_2-C_6 , un radical cicloalcoholo C_3-C_8 -metilo eventualmente sustituido, un radical cicloalcoholo C_6-C_8 eventualmente sustituido, así como fenilo, clorofenilo, nitrofenilo o metilfenilo.

Entre los radicales designados por R_3 y R_4 han de entenderse por ejemplo hidrógeno, como radicales alcohilo C_1-C_{18} : metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, ter-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, n-heptilo, n-nonilo, n-undecilo, n-octadecilo, 3-metilbutilo, 4-metil-2-pentilo, isobutilo, 3,3-dimetilbutilo, 2-butilo o 3,3-dimetil-2-butilo, como radicales alcohilo C_1-C_{18} sustituidos: 2-cloroetilo, 3-cloropropilo, 3-bromopropilo, 2-bromoetilo, 1-fenoxi-2-propilo, 3-dimetilaminopropilo, 2-dimetilaminoetilo, 3-dietilaminopropilo, tetrahidrofurfurilo, etoxicarbonilmetilo, cianometilo, 2,2-dimetoxietilo o 2-etoxietilo, como radicales cicloalcohol C_3-C_8 -alcohilo C_1-C_3 : ciclohexilmetilo; 4-cianociclohexilmetilo, 4-hidroximetilciclohexilmetilo, 4-carbonilciclohexilmetilo, cicloheptilmetilo o ciclooctilmetilo o ciclopropilmetilo, como radicales alqueno o alquino C_2-C_8 : 2-propenilo, 2-butenilo, 2-metil-2-propenilo, 2-propinilo o 3-etil-1-pentin-3-ilo, como radicales aril-alcohilo C_1-C_3 : bencilo, 4-clorobencilo, 3-clorobencilo, 2-clorobencilo, 4-fluorobencilo, 3-fluorobencilo, 2-fluorobencilo, 4-metilbencilo, 3-metilbencilo, 2-metilbencilo, 3,4-metilendioxibencilo, 2,4-diclorobencilo, 3,4-diclorobencilo, 4-metoxibencilo, 3-metoxibencilo, 2-metoxibencilo, 2-piridilmetilo, 3-piridilmetilo, 4-piridilmetilo, α,α -dimetilbencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, 1,2-difeniletilo, 2,2-difeniletilo, 4-fluor- α -metilbencilo, 3-fenilpropilo o 2-furfurilo, como radical hidrocarbonado cicloalifático C_3-C_8 : ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohe

xilo, 4-metilciclohexilo, 1-etinilciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo, como radicales hidrocarbonados aromáticos: fenilo, 3-clorofenilo, 2-clorofenilo, 4-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, 4-fluorofenilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 1-naftilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo o 4-nitrofenilo.

Los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento pueden ser administrados sólo, en mezclas entre sí o con otras sustancias activas.

10 Dependiendo de la finalidad deseada se aconsejan para ello por ejemplo las siguientes sustancias activas herbicidas, que pueden ser añadidas a los compuestos de acuerdo con el invento:

- anilinas sustituidas;
- 15 ácidos ariloxicarboxílicos sustituidos, así como sus sales, ésteres y amidas;
- éteres sustituidos;
- ácidos arsónicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- 20 bencimidazoles sustituidos;
- benzotiazoles sustituidos;
- benzotiadiazinondióxidos sustituidos;
- benzoxazinas sustituidas;
- benzoxazinonas sustituidas;
- 25 benzotiazoles sustituidos;
- benzotiadiazoles sustituidos;
- biurets sustituidos;
- quinoleínas sustituidas;

- carbamatos sustituidos;
- ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- 5 ácidos carboxílicos aromáticos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- carbamoilalcohol-tiofosfatos o -ditiofosfatos sustituidos;
- quinazolinas sustituidas;
- ácidos cicloalcoholamido-tiolcarboxílicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- 10 cicloalcoholcarboxamido-tiazoles sustituidos;
- ácidos dicarboxílicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- dihidrobencofuranilsulfonatos sustituidos;
- disulfuros sustituidos;
- 15 sales de dipiridilio sustituidas;
- ditiocarbamatos sustituidos;
- ácidos ditiofosfóricos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- ureas sustituidas;
- 20 hexahidro-1H-carbotioatos sustituidos;
- hidantoínas sustituidas;
- hidrazidas sustituidas;
- sales de hidrazonio sustituidas;
- isoxazolpirimidonas sustituidas;
- 25 imidazoles sustituidos;
- isotiazolpirimidonas sustituidas;
- cetonas sustituidas;
- naftoquinonas sustituidas;
- nitrilos alifáticos sustituidos;

- nitrilos aromáticos sustituidos;
oxadiazoles sustituidos;
oxadiazinonas sustituidas;
oxadiazolidindionas sustituidas;
5 oxadiazindionas sustituidas;
fenoles sustituidos; así como sus sales y ésteres;
ácidos fosfónicos sustituidos así como sus sales, ésteres y
amidas;
cloruros de fosfonio sustituidos;
10 fosfonoalcoholglicinas sustituidas;
fosfitos sustituidos;
ácidos fosfóricos sustituidos así como sus sales, ésteres y
amidas;
piperidinas sustituidas;
15 pirazoles sustituidos;
ácidos pirazolalcoholcarboxílicos sustituidos así como sus
sales, ésteres y amidas; .
sales de pirazolio sustituidas;
alcoholulfatos de pirazolio sustituidos;
20 piridazinas sustituidas;
piridazonas sustituidas;
ácidos piridinocarboxílicos sustituidos así como sus sales,
ésteres y amidas;
piridinas sustituidas;
25 piridincarboxilatos sustituidos;
piridinonas sustituidas;
pirimidonas sustituidas;
ácidos pirrolidincarboxílicos sustituidos así como sus sa-
les, ésteres y amidas;

- pirrolidinas sustituidas;
pirrolidonas sustituidas;
ácidos arilsulfónicos sustituidos, así como sus sales, ésteres y amidas;
- 5 estirenos sustituidos;
tetrahidro-oxadiazindionas sustituidas;
tetrahidrometanoindenos sustituidos;
tetrahidro-diazol-tionas sustituidas;
tetrahidro-tiadiazintionas sustituidas;
- 10 tetrahidro-tiadiazoldionas sustituidas;
amidas aromáticas sustituidas de ácidos tiocarboxílicos;
ácidos tiocarboxílicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
tiolcarbamatos sustituidos;
- 15 tioureas sustituidas;
ácidos tiofosfóricos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
triazinas sustituidas;
triazoles sustituidos;
- 20 uracilos sustituidos y
uretidindionas sustituidas;
auxinas;
ácido α -(2-clorofenoxi)propiónico;
ácido 4-clorofenoxiacético;
- 25 ácido 2,4-diclorofenoxiacético;
ácido indolil-3-acético;
ácido indolil-3-butírico;
ácido α -naftilacético;
ácido β -naftoxiacético;

- naftilacetamida;
- ácido N-meta-tolilftalamídico;
- giberelinas;
- éster S,S,S-tri-n-butílico de ácido tritiofosfórico;
- 5 citoquininas;
- ácido 2-cloroetilfosfórico;
- ácido 2-cloro-9-hidroxi-fluoren-9-carboxílico;
- cloruro de 2-cloroetil-trimetilamonio;
- amida de ácido N,N-dimetilamino-succínico;
- 10 cloruro de éster de 2-isopropil-4-trimetilamonio de ácido
5-metilfenilpiperidin-1-carboxílico;
- fenil-isopropilcarbamato;
- 3-clorofenil-isopropil-carbamato;
- 2-(3-clorofenilcarbamoiloxi)-propionato de etilo;
- 15 hidrazida de ácido maleico;
- ácido 2,3-dicloroisobutírico;
- disulfuro de di-(metoxitiocarbonilo);
- dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio;
- ácido 3,6-endoxohexahidroftálico;
- 20 3-amino-1,2,4-triazol;
- derivados de 1,2,3-tiadiazolil-5-il-urea;
- 1-(2-piridil)-3-(1,2,3-tiadiazol-5-il)-urea;
- 2-butiltio-benzotiazol;
- 2-(2-metilpropiltio)-benzotiazol;
- 25 ácido 3,4-dicloroisotiazol-5-carboxílico;
- 2,3-dihidro-5,6-dimetil-1,4-ditiin-1,1,4,4-tetróxido;
- ácido arsénico;

ácido cacodílico;

cloratos, preferiblemente clorato de calcio, clorato de potasio, clorato de magnesio o clorato de sodio;

5 cianamida cálcica;

yoduro de potasio;

cloruro de magnesio;

ácido abscísico o nonanol;

sal de monoisopropilamina de N-(fosfonometil)-glicina y

10 N,N-bis-(fosfonometil)-glicina.

Además, se pueden utilizar también otros aditivos, por ejemplo aditivos no fitotóxicos, que proporcionan en el caso de herbicidas un aumento sinérgico del efecto, tales como agentes humectantes, emulgentes, disolventes y aditivos oleosos.

15

Convenientemente, las sustancias activas caracterizadas o sus mezclas pueden aplicarse en forma de preparados, tales como polvos, agentes para espolvorear, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones con adición de sustancias de vehículo líquidas y/o sólidas o agentes diluyentes líquidos y/o sólidos y, eventualmente, de agentes humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares de dispersión.

20

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

25

Como sustancias de vehículo sólidas son apropiadas

das tierras minerales, por ejemplo Tonsil, gel de sílice, talco, caolín, arcilla de atapulgita, piedra caliza, ácido silícico y productos vegetales, por ejemplo harinas.

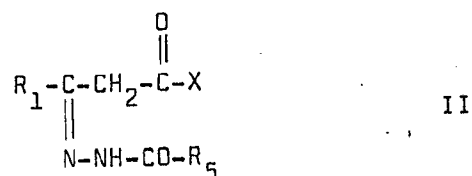
5 En cuanto a sustancias tensioactivas han de mencionarse: por ejemplo, ligninsulfonato cálcico, polioxi-etilén-alcohol-feniléteres, ácidos naftalenosulfónicos y sus sales, ácidos fenolsulfónicos y sus sales, condensados con formaldehído, alcohol graso-sulfatos así como ácidos benzenosulfónicos sustituidos y sus sales.

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

20 La aplicación de los agentes puede efectuarse de modo usual, por ejemplo con agua como vehículo en cantidades de caldo para rociar de aproximadamente 100 a 1.000 litros/hectáreas. También es posible una aplicación de los agentes según el procedimiento denominado de "volumen bajo" y de "volumen ultrabajo", igual que su aplicación en forma de los llamados microgranulados.

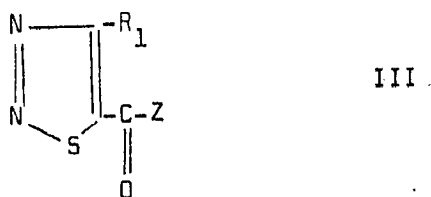
25 Los nuevos herbicidas y reguladores del crecimiento pueden ser preparados, por ejemplo:

A) haciendo reaccionar compuestos de la fórmula general



con cloruro de tionilo; o

B) haciendo reaccionar halogenuros de ácidos 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílicos de la fórmula general

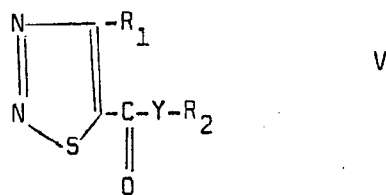


con compuestos de la fórmula general

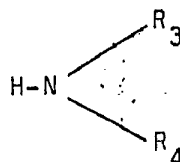


en presencia de agentes fijadores de ácidos, o en un caso especial

10 C) haciendo reaccionar ésteres de ácidos 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílicos de la fórmula general



con aminas de la fórmula general



en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , X e Y tienen los significados antes mencionados, Z significa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro y R_5 debe representar un grupo alcoxi C_1-C_4 .

5 La reacción de los participantes en la misma se efectúa entre 0° y $120^\circ C$, pero en general entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo de la correspondiente mezcla de reacción.

10 Para la síntesis de los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento, los reactivos se emplean en cantidades casi equimolares. Medios de reacción apropiados son disolventes inertes frente a los reaccionantes. Como tales se mencionarán los siguientes: hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como éter de petróleo, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno, alcoholes, tales como metanol y etanol, cetonas tales como acetona, metilisobutilcetona e isoforona, éteres, tales como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, y nitrilos de ácidos carboxílicos, tales como acetonitrilo.

20 Como aceptadores de ácidos son apropiadas bases orgánicas, tales como por ejemplo trietilamina, N,N-dimetilamina y bases de piridina, o bases inorgánicas, tales como óxidos, hidróxidos y carbonatos de los metales alcalino-terreos y alcalinos. Bases líquidas, tales como piridina, pueden ser empleadas simultáneamente como disolventes.

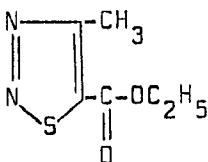
Los compuestos según el invento, preparados de

acuerdo con el procedimiento antes mencionado, pueden ser aislados desde la mezcla de reacción según los procedimientos usuales, por ejemplo separando por destilación el disolvente empleado a presión normal o reducida, precipitando con agua o destilando fraccionadamente.

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

EJEMPLO 1

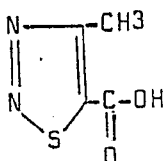
10 Ester etílico de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico (compuesto número 1)



432,5 g (2 moles) de éster etílico de ácido 3-etoxicarbonilhidrazono-acetoacético de punto de fusión 59-61°C son incorporados en porciones, agitando y enfriando con hielo a 20°C, en 700 ml de cloruro de tionilo. La solución es dejada reposar durante 20 horas a la temperatura ambiente. Luego el cloruro de tionilo en exceso es separado por destilación y el residuo remanente es destilado fraccionadamente bajo presión reducida. De este modo se obtienen 284,9 g (83% de la teoría) de éster etílico de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico como líquido incoloro de punto de ebullición 66-69°C/0,5 Torr.

EJEMPLO 2

Acido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico (compuesto N° 2)



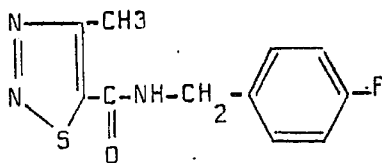
33,4 g (0,194 moles) de éster etílico de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico son mezclados con 80 ml de lejía de sosa metanólica 3 n y dejados reposar a la temperatura ambiente durante 16 horas. Luego el metanol es eliminado en vacío y la sal sódica remanente es lavada con éter. A continuación la sal es disuelta en 200 ml de agua y acidificada con ácido clorhídrico diluido. Se separa por filtración y lava posteriormente con pentano. Recristalización en acetato de etilo/hexano.

Rendimiento: 25,9 g = 96% de la teoría.

Cristales incoloros de p.f. (punto de fusión): 174-175°C.

EJEMPLO 3

(4-Fluorobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico (compuesto N° 3)



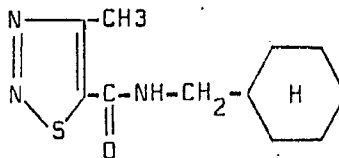
9,4 g (0,075 moles) de 4-fluorobencilamina, disueltos en 100 ml de tetrahidrofúreno, son mezclados a la temperatura ambiente con 10,4 ml (0,075 moles) de trietilamina. Con agitación y enfriamiento se añaden gota a gota a esto, a 10°C, 12,2 g (0,075 moles) de cloruro de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico de punto de ebullición -48-50°C/0,5 Torr, disueltos en 50 ml de tetrahidrofurano. Se sigue agitando durante 4 horas. Tras filtrar el precipitado con succión, el filtrado es concentrado y digerido con éter.

Recristalización en etanol.

Rendimiento: 14,2 g = 75,5% de la teoría. Cristales incoloros de p. f. 106-107°C.

EJEMPLO 4

(Ciclohexil-metil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico (compuesto N° 4)



17,2 g (0,1 moles) de éster etílico de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico, disueltos en 30 ml de etanol absoluto, son mezclados a la temperatura ambiente con 11,3 g (0,1 moles) de aminometilciclohexano, y a continuación son calentados a reflujo durante 3 horas. Seguidamente la solución es concentrada y el aceite remanente es dige

rido con isopropiléter.

Recristalización en ciclohexano.

Rendimiento: 22,9 g = 96% de la teoría. Cristales incoloros de p. f. 79-80°C.

5. Producto de partida para la preparación del compuesto N° 3

Cloruro de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico

103,6 g (0,72 moles) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico son incorporados en porciones en 280 ml de cloruro de tionilo. Luego se calienta a reflujo durante 3,5 horas. Seguidamente se separa por destilación el cloruro de tionilo en exceso, y el residuo remanente es destilado fraccionadamente bajo presión reducida. Se obtienen 102 g (87,2% de la teoría) en forma de líquido incoloro de punto de ebullición 48-50°C/0,5 Torr. De modo análogo se pueden preparar los siguientes compuestos de acuerdo con el invento.

Compuesto N°	Nombre	Constante física
20	5 Anilida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 116-117°C
	6 (2-cloroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 106-107°C
	7 (3-cloroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 137-138°C
25	8 (3,4-dicloroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 135-136°C
	9 (4-cloro-2-metilanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 142-143°C

Compuesto N°	Nombre	Constante física
10	(2-metil-anilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 115-116°C
11	(3-metil-anilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 116-117°C
12	(4-metil-anilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 118-119°C
13	(3-trifluorometilanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 123-124°C
14	(4-fluoroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 108-109°C
15	(4-nitroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 179-180°C
16	(N-metil-anilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 84- 85°C
17	Dimetilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 120-125°C
18	(N-bencil-N-2-propilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5848
19	(4-cloroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 121-122°C
20	(3,5-dicloroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 195-196°C
21	Bencilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 63 -64°C
22	Ester etílico de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.e.: 55 - 57°C/ 0,5 Torr
23	(4-cloro-bencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 109-110°C
24	(2-cloro-6-metilanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 133-134°C
25	(N-cianometil-2,6-dimetilanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 118-119°C

Compuesto N°	Nombre	Constante física
	26 (2,6-dimetilanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 100-101°C
5	27 (2,6-dicloroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 116-118°C
	28 Dietilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 111-114°C
10	29 (2-piridilmetilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 75 - 76°C
	30 (3-piridilmetilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 95 - 96°C
	31 (2-clorobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 68°C
15	32 (3,4-metilendioxibencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 87 - 88°C
	33 Diisopropilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 89 - 91°C
20	34 (N-bencil-N-metilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	$n_D^{20} = 1,5838$
	35 (2,4-diclorobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 109-111°C
25	36 (3,4-diclorobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 109-110°C
	37 (3-clorobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 64 - 65°C
30	38 (2-metoxibencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 96 - 97°C
	39 (3-metoxibencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 73 - 75°C
35	40 (4-metoxibencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 115-117°C
	41 (4-metilbencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 115-116°C

Compuesto N°	Nombre	Constante física
	42 (2-fluorobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 108-109°C
5	43 (N-etil-N-bencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5751
	44 (N-bencil-N-isopropilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5695
10	45 (N-bencil-N-butilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5623
	46 (3-metilbencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 52 - 53°C
15	47 (2-naftilmetilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 108-109°C
	48 (3,5-dimetilbencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 95 - 96°C
20	49 (4-ter-butilbencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 65 - 68°C
	50 Ciclohexilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 101-102°C
25	51 Ciclooctilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 110-111°C
	52 Cicloheptilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 110-112°C
	53 Ciclopentilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 87 - 89°C
30	54 Ciclopropilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 89 - 91°C
	55 Butilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} = 1,5302
35	56 (2-metilpropilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5267
	57 (1,1-dimetilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 88 - 90°C

Compuesto Nº	Nombre	Constante física
	58 (2-propenilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 58 - 59°C
5	59 (Etoxicarbonilmetilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5298
	60 (2-etoxietilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5258
10	61 (1,1-dietil-2-propinilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 74 - 75°C
	62 (2,2-dietoxietilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5089
15	63 (3-dimetilaminopropilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5290
	64 (difenilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 116-119°C
20	65 (1-etinil-ciclohexilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 91 - 93°C
	66 (4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-il)-piperidinoacetona	n_D^{20} : 1,5618
25	67 (4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-il)-piperidinoacetona	n_D^{20} : 1,5550
	68 (2-furfuril)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 49 - 50°C
30	69 (4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-il)-morfolinoacetona	p.f.: 85 - 86°C
	70 (1-fenil-etil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 78 - 79°C
35	71 Ciclopropilmetilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} = 1,5470
	72 Morfolinoamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 184 - 185°C
	73 Piperidinoamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 155-156°C

Compuesto N°	Nombre	Constante física
	74 (N-bencilanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 83 - 84°C
5	75 Propilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5360
	76 Isopropilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 72 - 73°C
10	77 Ester ciclohexilmetílico de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5176
	78 Ester (4-clorobencílico) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 89 - 90°C
15	79 Ester bencílico de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5649
	80 Amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 122-124°C
20	81 (2-metilciclohexilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 78 - 79°C
	82 (3-metilciclohexilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 90 - 92°C
25	83 (4-metil-ciclohexilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 118-120°C
	84 (Tetrahidrofurfurilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5471
30	85 (Cicloheptilmetilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5476
	86 (Ciclooctilmetilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5439
35	87 (Ciclohexilmetilamida) de ácido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 51 - 52°C
40	88 (1,2,2-trimetilpropilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 95 - 96°C

Compuesto N°	Nombre	Constante física
5	89 (3-fenilpropilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5790
	90 (2-fenil-etilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5838
	91 (Ciclohexilmetilamida) de ácido 4-etil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5352
10	92 Ester etílico de ácido 4-etil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.e.: 74-75/0,1 Torr
	93 Acido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 101-103°C
15	94 (1,2-difeniletíl)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 158°C
	95 \overline{N} -(2-cianoetil)-bencil $\overline{}$ -amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 81°C
20	96 \overline{I} -(4-fluor-fenil)-etil $\overline{}$ -amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 112°C
	97 (N-metil-ciclohexilmetil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5414
25	98 (4-metilbencil)-amida de ácido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 78°C
	99 (4-clorobencil)-amida de ácido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 102-103°C
30	100 (4-fluorobencil)-amida de ácido-4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 77-78°C
35	101 (3,4-diclorobencil)-amida de ácido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 97-98°C
	102 Ciclohexilamida de ácido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 74-75°C
40	103 (2-metilciclohexilamida) de ácido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 85°C

Compuesto N°	Nombre	Constante física
5	104 (3-metilciclohexilamida) de ácido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 70°C
	105 (4-metilciclohexilamida) de ácido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5319
10	106 (Cicloheptilmetil)-amida de ácido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 40 - 42°C
	107 (Ciclooctilmetil)-amida de ácido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5323
15	108 (3-hidroxianilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 176-177°C
	109 Ester (4-clorofenílico) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 71-74°C
	110 (Ciclohexilmetil)-amida de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 115-116°C
20	111 Ester (3,4-diclorofenílico) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 66-68°C
	112 Ester fenílico de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5695
25	113 (1,3-dimetilbutil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5159
	114 (3-metilbutil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5243
30	115 (1-hidroxi-ciclohexilmetil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 74 - 75°C
	116 (2-dimetilaminoetil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5360
35	117 (3,3-dimetilbutil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 50 - 52°C
40	118 Ester (3-fenoxibencílico) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	n_D^{20} : 1,5989

Compuesto N°	Nombre	Constante física
5 119	(3-metilcarbamoiloxi-anilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	p.f.: 173°C con descomposición

Los compuestos de acuerdo con el invento constituyen en general cuerpos cristalinos, incoloros e inodoros, o líquidos incoloros e inodoros, que son difícilmente solubles en agua, moderadamente solubles en hidrocarburos alifáticos tales como éter de petróleo y ciclohexano, bien solubles en hidrocarburos halogenados, tales como cloroformo y tetracloruro de carbono, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno, éteres, tales como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, nitrilos de ácidos carboxílicos, tales como acetonitrilo, cetonas, tales como acetona, alcoholes, tales como metanol y etanol, amidas de ácidos carboxílicos, tales como dimetilformamida y sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido.

Como disolventes para la recristalización se aconsejan especialmente ciclohexano, acetonitrilo y alcohol.

Los ácidos 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílicos y sus sales metálicas son bien solubles en agua, pero por el contrario sólo poco solubles en disolventes orgánicos.

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

Los siguientes ejemplos sirven para explicar las

ventajosas posibilidades de utilización de los compuestos de acuerdo con el invento.

EJEMPLO 5

En el invernadero los compuestos de acuerdo con el invento expuestos en la tabla, emulsionados o suspendidos en una cantidad de aplicación de 5 kg de sustancia activa/hectárea fueron rociados según el procedimiento de antes del brote y de después del brote en cantidad de 600 litros de agua/hectárea, sobre las plantas de ensayo Sinapis (Si), Solanum (So), Beta (Be), Gossypium (Go), Hordeum (Ho), Zea mays (Ze), Lolium (Lo) y Setaria (Se). 3 semanas después del tratamiento se evaluó el resultado del tratamiento, significando 0 = ningún efecto.

1 - 2 = efectos reguladores del crecimiento en forma de intensa coloración de las hojas primarias; retardo; estimulación del brote de yemas o de los brotes de macollamiento; depresión del crecimiento y reducción del tamaño de las hojas, menor desarrollo de raíces.

3 - 4 = las plantas ya no son capaces de vivir o están marchitadas.

V = Procedimiento antes del brote;

N = Procedimiento de después del brote.

Compuestos de acuerdo con el invento	Si		So		Be		Go		Ho		Ze		Lo		Se		
	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	
Acido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	3	0	4	1	3	0	0	0	0	3	0	3	1	1	0	3
Anilida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
(2-cloroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	3	1	3	0	3	0	0	0	1	0	0	2	3	0	3	
(3-cloroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	4	0	3	0	4	0	1	0	2	0	0	0	2	0	3	
(3-metilanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	4	0	4	0	4	0	0	0	0	0	2	1	1	3	3	
(4-metil-anilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	
(4-fluoroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	4	0	2	0	4	0	0	0	0	0	0	1	2	0	3	
(3-trifluorometilanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	3	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	0	0	3	
(N-bencil-N-2-propinilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	1	0	0	2	0	3	0	0	0	3	0	0	0	0	0	4	
(4-cloro-anilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	

Compuestos de acuerdo con el invento	Si		Se		So		Ho		Ze		Lo		Se	
	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N
(3,5-dicloroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	1	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0
Bencilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	1	4	2	3	3	1	3	3	1	3	3	3	3	4
(4-clorobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	3	4	4	2	3	4	3	2	4	3	4
(2-cloro-6-metilanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	3	2	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
(2,6-dicloroanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	1	4	2	3	0	2	0	1	1	1	0	0	1	2
(Dietilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
(2-piridilmetilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
(2-clorobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	2	2	3	2	2	1	0	1	2	0	0	4	1	3
(Ciclohexilametil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	4	4	4	4
(3,4-metilendioxiobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	2	2	1	0	0	0	1	1	1	0	0	1	1	1

Compuestos de acuerdo con el invento

	Si	So	Se	Go	Ho	Ze	Lo	Se						
	V	N	V	N	V	N	V	N						
	V	N	V	N	V	N	V	N						
(2,4-diclorobencilamida) de ácido 4-me- til-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	3	0	0	2	0	0	0	0	0	1	1	0	4
(3,4-diclorobencilamida) de ácido 4-me- til-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1
(3-clorobencilamida) de ácido 4-metil- 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	1	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	1
(2-metoxibencilamida) de ácido 4-metil- 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(4-fluorobencilamida) de ácido 4-metil- 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	4	4	3	4	4	2	3	1	4	4	4
(4-metilbencilamida) de ácido 4-metil- 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	3	1	3	3	1	0	1	2	2	0	0	3	1	3
(2-fluorobencilamida) de ácido 4-metil- 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	0	4	4	4
Ciclohexilamida de ácido 4-metil-1,2,3- tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	3	4	4	3	3	3	3	2	4	4	4
Ciclooctilamida de ácido 4-metil-1,2,3- tiadiazol-5-carboxílico	2	4	4	3	2	4	2	3	2	2	2	3	2	1
Cicloheptilamida de ácido 4-metil- 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	3	4	4	2	3	2	2	0	3	2	2
Ciclopentilamida de ácido 4-metil-1,2,3- tiadiazol-5-carboxílico	1	2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0

Compuestos de acuerdo con el invento	Si		So		Be		Go		Ho		Ze		Lo		Se	
	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N
Ciclopropilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	1	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Butilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	3	3	2	1	4	3	2	3	1	1	0	0	1	1	3	2
(2-furfuril)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1
(1-feniletíl)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ciclopropilmetilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	1	0	0	0	3	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Morfolino-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Piperidino-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
(N-bencilanilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	0	0	1	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
Propilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
Isopropilamida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0
Ester ciclohexilmetílico de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	3	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0

Compuestos de acuerdo con el invento	Si		So		Re		Go		Ho		Ze		Lo		Se	
	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N
(4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-il)-morfolino-cetona	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1
Ester (4-clorobencílico) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	2	0	3	0	3	0	2	0	1	0	0	0	1	0	1
Ester bencílico de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	1	0	3	0	2	0	2	0	2	0	0	0	1	0	1
Amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(2-metilciclohexilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	4	4	4	0	0	4	2	2	0	4	4	4	4
(3-metilciclohexilamida) de ácido 4-metil-2,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	4	4	4	0	0	4	4	4	4	4	4	4	4
(4-metilciclohexilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	2	2	4	2	2	0	0	0	2	0	0	0	2	2	2	2
(Tetrahydrofurfurilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	2	2	3	2	0	0	0	0	0	0	3	2	2	1
(Cicloheptilmetilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	4	4	4	0	0	4	4	4	4	4	4	4	4
(Ciclooctilmetilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	4	4	4	0	0	4	4	4	4	4	4	4	4
(Ciclohexilmetilamida) de ácido 4-propil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Compuestos de acuerdo con el invento

	Si		So		Be		Go		Ho		Zs		Lo		Se	
	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N
(3-metilciclohexilamida) de ácido 4-prog pil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(4-metilciclohexilamida) de ácido 4-prog pil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(Ciclooctilmetil)-amida de ácido 4-prog pil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(Cicloheptilmetil)-amida de ácido 4-prog pil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	3	3	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(1,2-difeniletíl)-amida de ácido 4-ne- til-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2
\sqrt{N} -(2-cianoetil)-bencil \sqrt{Z} -amida de áci- do 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\sqrt{I} -(4-fluorofenil)-etil \sqrt{Z} -amida de áci- do 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxi- lico	4	4	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	4	4
(N-metil-ciclohexilmetil)-amida de áci- do 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	4	4	4	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
(3-hidroxianilida) de ácido 4-metil- 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(1-hidroxi-ciclohexilmetil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-car- boxílico	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	3	4	3	4	3

Compuestos de acuerdo con el invento	Si		So		Eo		Ho		Ze		Lo		Se	
	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N
Ester fenílico de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	-	2	-	2	-	1	-	1	-	1	-	1	-	2
(1,3-dimetilbutil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	-	3	-	2	-	2	-	3	-	0	-	0	-	3
(3-metilbutil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	4	4	4	4	3	2	3	2	4	1	4
(2-dimetilaminoetil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ester (3-fenoxibencílico) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(3-metilcarbamoiloxi-anilida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(3,3-dimetilbutil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	4	4	4	4	4	4	4	3	2	1	1	4	1	4

Efectos análogos los tienen los compuestos si-

guientes:

- (N-etil-N-bencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico
- 5 (N-bencil-N-isopropilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico
- (N-bencil-N-butilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico
- 10 (3-metilbencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico
- (2-naftilmetil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico
- (3,5-dimetilbencil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico
- 15 (4-ter.-butilbencil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico

EJEMPLO 6

En el invernadero, las plantas expuestas fueron tratadas antes del brote con el mencionado agente de acuerdo con el invento, en una cantidad de aplicación de 1 kg de sustancia activa/hectárea. Para este fin el agente fue aplicado uniformemente sobre la tierra en forma de suspensión - con 500 litros de agua/hectárea. Los resultados muestran que el agente de acuerdo con el invento destruyó una gran gama de clases de plantas, mientras que brotaron y crecieron sin deteriorar los importantes cultivos de maíz y algodón.

20

25

Compuesto de acuerdo con el invento	Maiz	Algodón	Stellaria	Senecio	Matricaria	Lamium	Centauria	Amaranthus	Galium	Chrysanthemum	Ipomoea	Polygonum	Avena	Alopecurus	Echinochloa	Setaria	Digitaria	Cyperus	Sorghum	Poa	Solanum	Datura	Escholtzia	Kochia	
(ciclohexilmetil)-amida de ácido do 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(4-fluorobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0
No tratado	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

0 = destrucción total.

10 = ningún deterioro.

EJEMPLO 7

En el invernadero se rociaron (ciclohexilmetil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico y (4-fluorobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico, emulsionadas en 500 litros de agua/hectárea en una cantidad de aplicación de 1 kg de sustancia activa/hectárea sobre plantas de las siguientes familias.

Stellaria, Senecio, Metricaria, Lamium, Centaurea, Amaranthus, Galium, Chrysanthemum, Ipomoea, Polygonum, Brassica, Solanum, Allium, Pisum, Portulaca, Kochia, Daucus, Cheiranthus, Euphorbia, Datura y Cichorium.

Todas las plantas expuestas fueron destruidas, 2 días después de ello se sembraron en la tierra tratada los cultivos maíz, algodón y soja. Los cultivos permanecieron sin deteriorar y pudieron crecer libres de competencia por malas hierbas.

EJEMPLO 8

En el invernadero, las plantas expuestas fueron tratadas en una cantidad de aplicación de 1 kg de sustancia activa/hectárea con (ciclohexilmetil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico. El agente, para este fin, fue rociado sobre las plantas uniformemente en forma de emulsión con 500 litros de agua/hectárea. Los resultados muestran que las plantas de cultivo arroz y maíz permanecieron sin deteriorar, mientras que fueron destruidas importantes malas hierbas.

Compuesto de acuerdo con el invento	Cereales	Trigo	Maíz	Arroz	Echinochloa	Setaria	Digitaria	Alopecurus
5 (Ciclohexilmetil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	10	10	10	10	0	0	0	0
(4-fluorobencilamida) de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	10	10	10	10	0	0	0	2
No tratado	10	10	10	10	10	10	10	10

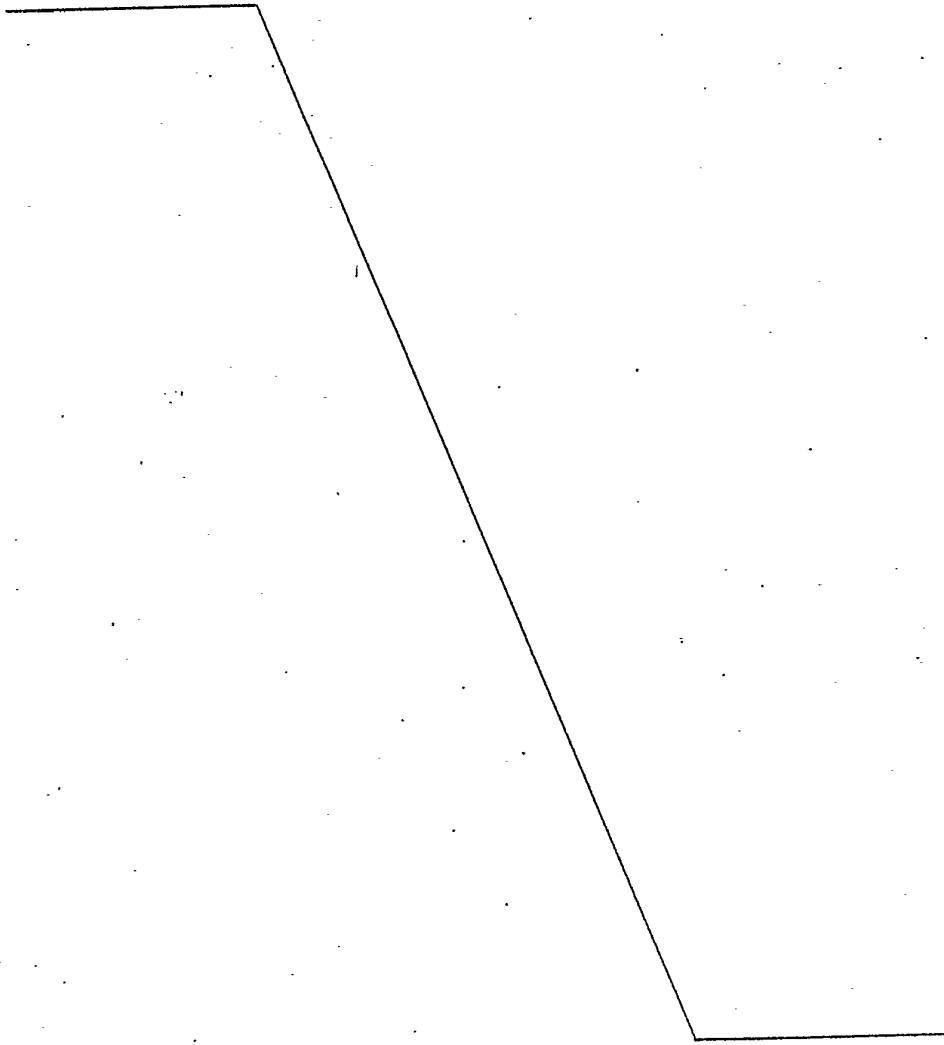
10 0 = total destrucción;
10 = ningún deterioro

EJEMPLO 9

15 Plantas de algodón sembradas en macetas en la etapa de formación incipiente de yemas de flores fueron tratadas con las sustancias activas y dosificaciones seguidamente indicadas. (Repetición 4 veces). La cantidad de agua utilizada fue de 500 litros/hectárea.

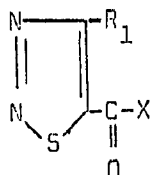
20 Después de algunos días se comprobaron el número y el porcentaje de las hojas expulsadas. La siguiente tabla muestra la superioridad del compuesto de acuerdo con el invento.

	Compuesto de acuerdo con el invento	Sustancia activa kg/hectárea	% de desfoliación
5	(Ciclohexilmetil)-amida de ácido 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico	0,05	68,8
	Agente comparativo (de acuerdo con la memoria de patente de los Estados Unidos 2.954.407)		
10	Tri-n-butil-tritiofosfato	0,05 0,50	10,0 53,3

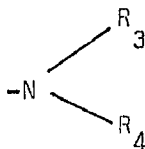


- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para la preparación de derivados de ácidos 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílicos de la fórmula general I



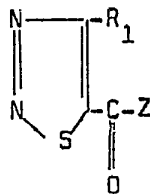
5 en la que R_1 significa hidrógeno o un radical alcoholo - eventualmente interrumpido una o varias veces por átomos de oxígeno o de azufre y eventualmente sustituido con halógeno; y X representa el radical $-Y-R_2$, en donde R_2 re-
 10 presenta hidrógeno, alcoholo eventualmente sustituido, - arilo eventualmente sustituido, aril-alcoholo C_1-C_2 eventualmente sustituido o un equivalente monovalente de metal e Y representa un átomo de oxígeno o de azufre y X representa el radical



15 en la que R_3 y R_4 son iguales o distintos y significan en cada caso hidrógeno, un radical alcoholo C_1-C_{18} , un radical alcoholo C_1-C_{18} sustituido, un radical alquenilo o alquini-
 lo C_2-C_8 , un radical aril-alcoholo C_1-C_3 eventualmente sus-
 tituido, un radical hidrocarbonado cicloalifático C_3-C_8 -
 20 eventualmente sustituido, un radical hidrocarbonado cicloali-
 fático C_3-C_8 eventualmente sustituido, un radical cicloalco

hil C_3-C_8 -alcoholo C_1-C_3 eventualmente sustituido, un radi-
 cal hidrocarbonado aromático eventualmente sustituido una
 o varias veces con alcoholo C_1-C_6 y/o con halógeno y/o con
 alcoxi C_1-C_6 y/o con el grupo nitro y/o con el grupo tri-
 5 fluorometilo, o R_3 y R_4 , en común con el átomo de nitróge-
 no, representan el grupo morfolino, piperidino o pirrolidi-
 no, caracterizada porque se hacen reaccionar halogenuros -
 de ácidos 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílicos de la fórmula gene-
 ral

10



III

en la que Z representa un átomo de halógeno, preferiblemente
 un átomo de cloro con compuestos de la fórmula general

H-X

IV

en presencia de agentes fijadores de ácidos.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación ante-
 rior, caracterizado porque la reacción se efectúa entre 0
 y 120°C, generalmente entre temperatura ambiente y la tempe-
 ratura de reflujo de la mezcla de reacción, estando previs-
 to que los aceptores de ácidos sean bases orgánicas o inor-
 20 gánicas y el medio de reacción hidrocarburos alifáticos y
 aromáticos, hidrocarburos halogenados, alcoholes, cetonas,

ésteres y nitrilos de ácidos carboxílicos.

3.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE ACIDOS 1,2,3-TIADIAZOL-5-CARBOXILICOS".

Tal como se describe y reivindica en la presente
5 Memoria Descriptiva que consta de cuarenta y cuatro hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 Junio 1978

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELA
P P

