



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900486462
Data Deposito	21/12/1995
Data Pubblicazione	21/06/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	D		

Titolo

ARILTIADIAZOLONI AD ATTIVITA' ERBICIDA

* * * * *

21 DIC. 1995

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda nuovi ariltia-diazoloni.

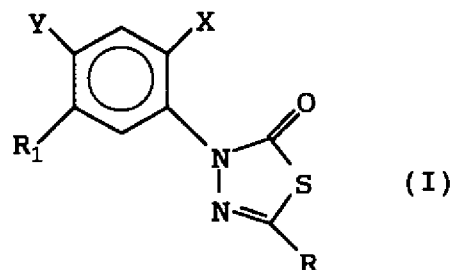
Più in particolare la presente invenzione riguarda ariltiadiazoloni aventi elevata attività erbicida, un procedimento per la loro preparazione ed il loro impiego come erbicidi per il controllo delle erbe infestanti in colture agricole.

Tiadiazoloni aventi attività erbicida sono descritti nei brevetti USA No. 3,801,589, 3,746,719 e 3,776,919. Tuttavia, tali prodotti, risultano essere poco selettivi essendo, in genere, tossici anche nei confronti delle più importanti colture agricole.

La Richiedente ha ora trovato nuovi ariltiadiazoloni che, oltre ad avere una elevata attività erbicida nei confronti di numerose erbe infestanti mostrano, nel contempo, una bassa fitotossicità per una o più tra le colture di maggior interesse agrario e si prestano quindi ad essere utilizzati come erbicidi selettivi.

Costituiscono pertanto oggetto della presente invenzione ariltiadiazoloni aventi formula gene-

rile (I):




in cui:

- R rappresenta un gruppo alchilico od aloalchilico C_1-C_6 lineare o ramificato; un gruppo alcossilico od aloalcossilico C_1-C_6 lineare o ramificato; un gruppo cicloalchilico od alocicloalchilico C_3-C_6 ; un gruppo cicloalcossilico C_3-C_6 ; un gruppo cicloalchilalchilico od alocicloalchilalchilico C_4-C_7 ; un gruppo cicloalchilalcossilico C_4-C_7 ; un gruppo alchenilico od aloalchenilico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo NR_2R_3 in cui R_2 ed R_3 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno, un gruppo alchilico C_1-C_4 lineare o ramificato, un gruppo cicloalchilico C_3-C_6 , oppure, R_2 ed R_3 considerati congiuntamente, rappresentano una catena alchilenica C_2-C_5 lineare o ramificata; un gruppo fenilico eventualmente sostituito; un gruppo fenil-

alchilico C₇-C₁₀ eventualmente sostituito;

- X rappresenta un atomo di idrogeno; un atomo di fluoro; un atomo di cloro;
- Y rappresenta un atomo di idrogeno, un atomo di alogeno come cloro, fluoro, bromo o iodio; un gruppo alchilico od aloalchilico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo alcosilico od aloalcossilico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo alchiltio od aloalchiltio C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfonico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfinico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo ciano; un gruppo nitro;
- R₁ rappresenta un gruppo alchilico C₁-C₈ lineare o ramificato; un gruppo alcossilico C₁-C₈ lineare o ramificato; un gruppo alchiltio C₁-C₈ lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfinico C₁-C₈ lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfonico C₁-C₈ lineare o ramificato; un gruppo cicloalchilico C₃-C₆; un gruppo cicloalcossilico C₃-C₆; un gruppo cicloalchiltio C₃-C₆; un gruppo cicloalchilsolfinico C₃-C₆; un gruppo cicloalchilsolfonico C₃-C₆; un gruppo cicloal-



chilalchilico C_4-C_8 ; un gruppo cicloalchilal-
lalcossilico C_4-C_8 ; un gruppo cicloalchilal-
chiltio C_4-C_8 ; un gruppo cicloalchilalchil-
solfinico C_4-C_8 ; un gruppo cicloalchilal-
chilsolfonico C_4-C_8 ; un gruppo alchenilico
 C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alche-
nilossilico C_2-C_8 lineare o ramificato; un
gruppo alcheniltio C_2-C_8 lineare o ramifica-
to; un gruppo alchenilsolfinico C_2-C_8 linea-
re o ramificato; un gruppo alchenilsolfo-
nico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo
alchinilico C_2-C_8 lineare o ramificato; un
gruppo alchinilossilico C_3-C_8 lineare o ra-
mificato; un gruppo alchiniltio C_3-C_8 linea-
re o ramificato; un gruppo alchinilsolfi-
nico C_3-C_8 lineare o ramificato; un gruppo
alchinilsolfonico C_3-C_8 lineare o ramifica-
to; un gruppo idrossile; un gruppo SH; un
gruppo NH_2 ; un gruppo COOH; un gruppo CHO;
un gruppo $CONH_2$; un gruppo alchilcarbonili-
co C_2-C_9 lineare o ramificato; un gruppo
cicloalchilcarbonilico C_4-C_8 ; un gruppo al-
cossicarbonilico C_2-C_9 lineare o ramificato;
un gruppo alchilamminocarbonilico C_2-C_9 li-
neare o ramificato; un gruppo dialchilam-

minocarbonilico C₃-C₉, lineare o ramificato;
un gruppo 1-pirrolidinocarbonilico; un
gruppo 1-piperidinocarbonilico; un gruppo
alchilcarbonilossilico C₂-C₉, lineare o rami-
ficato; un gruppo alchilcarboniltio C₂-C₉,
lineare o ramificato; un gruppo alchilcar-
bonilamminico C₂-C₉, lineare o ramificato; un
gruppo alchilsolfonilossilico C₁-C₈, lineare
o ramificato; un gruppo alchilsolfonilammi-
nico C₁-C₈, lineare o ramificato; un gruppo
alcoossimminoalchilico C₂-C₉, lineare o rami-
ficato; detti gruppi a loro volta eventual-
mente sostituiti con uno o più gruppi
scelti tra atomi di alogeno come cloro,
fluoro, bromo o iodio, gruppi alchilici od
aloalchilici C₁-C₄, lineari o ramificati;
gruppi alcossilici od aloalcoossilici C₁-C₄,
lineari o ramificati, gruppi alchiltio od
aloalchiltio C₁-C₄, lineari o ramificati,
gruppi alchilsolfinici od aloalchilsolfini-
ci C₁-C₄, lineari o ramificati, gruppi al-
chilsolfonici od aloalchilsolfonici C₁-C₄,
lineari o ramificati, gruppi alcossicarbo-
nilici od aloalcoossicarbonilici C₂-C₆, linea-
ri o ramificati, gruppi alchilamminocar-

M

bonilici C_2-C_6 lineari o ramificati, gruppi dialchilamminocarbonilici C_3-C_9 lineari o ramificati, gruppi ciano, gruppi nitro;

- oppure, Y ed R_1 , considerati congiuntamente, rappresentano un gruppo $O-CH_2-CO-NR_4$ od un gruppo $O-CH_2-SO_2-NR_4$ in cui R_4 rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo alchilico od aloalchilico C_1-C_8 lineare o ramificato; un gruppo cicloalchilalchilico od alocicloalchilalchilico C_4-C_8 ; un gruppo alchenilico od aloalchenilico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchinilico od aloalchinilico C_3-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alcossialchilico od aloalcossialchilico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alcossialchinilico od aloalcossialchinilico C_5-C_8 lineare o ramificato; un gruppo cianoalchilico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alcossicarbonilalchilico od aloalcossicarbonilalchilico C_3-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchilamminocarbonilalchilico C_3-C_8 lineare o ramificato; un gruppo dialchilamminocarbonilalchilico C_4-C_{10} lineare o ramificato; un gruppo 1-pirrolidinocarbonilalchilico C_6-C_{10} ; un

gruppo 1-piperidinocarbonilalchilico C₇-C₁₁.

Gli ariltiadiazoloni aventi formula generale (I) sono dotati di una elevata attività erbicida.

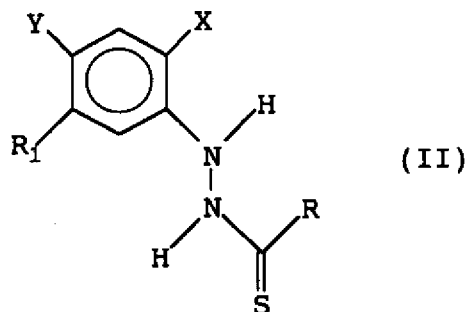
Esempi specifici di ariltiadiazoloni aventi formula generale (I) interessanti per la loro attività erbicida sono:

- 5-t-butil-3-(2,4-dicloro-5-prop-2-inilossifenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butil-3-[5-(but-3-inil-2-ossi)-2,4-dicloro-fenil]-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butil-3-(2-cloro-4-fluoro-5-prop-2-inilos-sifenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butil-3-[5-(but-3-inil-2-ossi)-4-cloro-2-fluorofenil]-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butil-3-(2,4-dicloro-5-isopropossifenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butil-3-(2-cloro-4-fluoro-5-isopropossifenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butil-3-(2,4-dicloro-5-etossicarbonilmetossifenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butil-3-(2-cloro-4-fluoro-5-etossicarbonilmetossifenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butil-3-(2,4-dicloro-5-etossicarbonilmetiltiofenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butil-3-(2-cloro-4-fluoro-5-etossicarbonil-

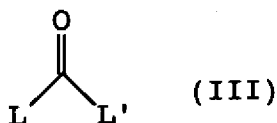
- metiltiofenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butyl-3-(7-cloro-3,4-diidro-4-prop-2-inil-2H-1,4-benzossazin-3-onil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butyl-3-(7-fluoro-3,4-diidro-4-prop-2-inil-2H-1,4-benzoossazin-3-onil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butyl-3-(2,4-dicloro-5-metilsolfonilamminofenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butyl-3-(2-cloro-4-fluoro-5-metilsolfonilamminofenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butyl-3-(2,4-dicloro-5-ciclopentossifenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one;
- 5-t-butyl-3-(2-cloro-4-fluoro-5-ciclopentossifenil)-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è un procedimento per la preparazione dei composti aventi formula generale (I).

I composti aventi formula generale (I) possono essere ottenuti mediante un procedimento che comprende la reazione di una tioidrazide avente formula generale (II):



in cui R, X, Y ed R₁ hanno gli stessi significati sopra descritti, con un agente ciclizzante avente formula generale (III):



in cui:

- L rappresenta un atomo di cloro; un gruppo alcossilico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo fenossilico;
- L' rappresenta un atomo di cloro; un gruppo alcossilico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo fenossilico; oppure, nel caso in cui L rappresenta un atomo di cloro, L' rappresenta un gruppo triclorometossilico od un gruppo benzilossilico.

La suddetta reazione di ciclizzazione può avvenire in un unico stadio od in due stadi a seconda del tipo di agente ciclizzante che viene utilizza-

to.

Agenti ciclizzanti utili allo scopo sono il fosgene, il triclorometilcloroformiato (difosgene), oppure un alchilcloroformiato quale, ad esempio, metilcloroformiato od etilcloroformiato, benzilcloroformiato, fenilcloroformiato, ecc.

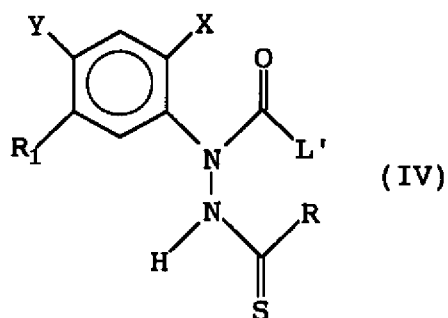
Nel caso in cui si utilizzi il fosgene od il triclorometilcloroformiato quale agente ciclizzante, la suddetta reazione di ciclizzazione viene condotta in un solo stadio. A questo scopo, si tratta la tioidrazide avente formula generale (II), disciolta o sospesa in un opportuno solvente organico inerte, con l'agente ciclizzante, eventualmente disciolto a sua volta in un opportuno solvente organico inerte, ad una temperatura compresa tra i 20°C e la temperatura di ebollizione della miscela stessa, eventualmente in presenza di una base inorganica od organica.

Solventi organici inerti utili allo scopo sono gli idrocarburi clorurati (quali, ad esempio, cloruro di metilene, cloroformio, 1,2-dicloroetano, ecc); gli idrocarburi aromatici (quali, ad esempio, benzene, toluene, xilene, ecc); gli idrocarburi aromatici clorurati (quale, ad esempio, clorobenzene, ecc); gli eteri (quali ad esempio, etere

etilico, tetraidrofurano, diossano, ecc); gli esteri (quale, ad esempio, acetato di etile, ecc).

Basi utili allo scopo sono le basi inorganiche quale, ad esempio, sodio bicarbonato, o le basi organiche quali, ad esempio, trietilammina, piridina, 4-dimetilamminopiridina, ecc.

Nel caso in cui si utilizzi un alchil, benzil o fenilcloroformiato quale agente ciclizzante, la reazione di ciclizzazione viene condotta, generalmente, in due stadi. A tale scopo la tioidrazide avente formula generale (II), disciolta o sospesa in un solvente organico inerte (scelto tra quelli sopra elencati), viene trattata con l'estere dell'acido cloroformico, in presenza di una base inorganica od organica (scelta tra quelle sopra elencate), ad una temperatura compresa tra 0°C e la temperatura di ebollizione della miscela stessa, ottenendosi l'intermedio avente formula generale (IV):



in cui R, X, Y, ed R₁ hanno gli stessi significati sopra descritti ed L' rappresenta un gruppo alcosilico C₁-C₄ lineare o ramificato, un gruppo fenossilico oppure un gruppo benzilossilico, che viene successivamente ciclizzato per riscaldamento ad una temperatura compresa tra 120°C e 200°C, eventualmente in presenza di un solvente organico altobolente quale, ad esempio, xilene od orto-diclorobenzene, e di una base quale, ad esempio, 4-dimetilamminopiridina, analogamente a quanto descritto in "Journal of Heterocyclic Chemistry" (1986), Vol. 23, pagg. 417-419.

Le tioidrazidi aventi formula generale (II) possono essere preparate secondo metodi noti quali, ad esempio, quelli descritti in "Beilstein" 15, Vol. II, pag. 92 e pag. 94 e Vol. III, pag. 156; in "Acta Chemica Scandinavica", Vol. 6 (1952), pag. 957 e Vol. 15 (1961), pag. 1097; in "Journal of Heterocyclic Chemistry", Vol. 17 (1980), pag. 191 e Vol. 23 (1986) pag. 417.

I composti aventi formula generale (I), oggetto della presente invenzione, hanno dimostrato una elevata attività erbicida che li rende adatti all'impiego in campo agrario nella difesa delle colture utili dalle piante infestanti.

In particolare, i composti aventi formula generale (I) sono efficaci nel controllo, sia in pre-emergenza che in post-emergenza, di numerose erbe infestanti monocotiledoni e dicotiledoni. Nel contempo, detti composti, mostrano compatibilità od assenza di effetti tossici nei confronti delle colture utili, sia nei trattamenti di pre-emergenza che di post-emergenza.

Esempi di malerbe che possono essere efficacemente controllate utilizzando i composti aventi formula generale (I) oggetto della presente invenzione sono: Sorghum halepense, Echinocloa crusgalli, Avena fatua, Amni maius, Abutilon theophrasti, Stellaria media, Convolvulus sepium, Amaranthus retroflexus, Chenopodium album, Galium aparine, Senecio vulgaris, Alopecurus myosuroides, Cyperus spp., Panicum dichotomiflorum, ecc.

Alle dosi di impiego utili per le applicazioni agrarie, i suddetti composti non hanno mostrato effetti tossici verso una o più colture agrarie importanti quali riso (Oryza sativa), frumento (Triticum spp.), mais (Zea mais), soia (Glycine max), ecc.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è un metodo per il controllo delle erbe infestanti in

aree coltivate, mediante l'applicazione dei composti aventi formula generale (I).

La quantità di composto da applicare per ottenere l'effetto desiderato può variare in funzione di diversi fattori quali, ad esempio, il composto utilizzato, la coltura da preservare, la malherba da colpire, il grado di infestazione, le condizioni climatiche, le caratteristiche del suolo, il metodo di applicazione, ecc.

Dosi di composto comprese tra 1 g e 1000 g per ettaro forniscono, in genere, un sufficiente controllo.

Per gli impieghi pratici in agricoltura è spesso vantaggioso utilizzare composizioni ad attività erbicida contenenti, come sostanza attiva, uno o più composti aventi formula generale (I).

Si possono impiegare composizioni che si presentano sotto forma di polveri secche, polveri bagnabili, concentrati emulsionabili, microemulsioni, paste, granulati, soluzioni, sospensioni, ecc: la scelta del tipo di composizione dipenderà dall'impiego specifico.

Le composizioni vengono preparate secondo metodologie note, per esempio diluendo o sciogliendo la sostanza attiva con un mezzo solvente e/o un

diluyente solido, eventualmente in presenza di tensioattivi.

Come diluenti inerti solidi, o supporti, possono essere utilizzati caolino, allumina, silice, talco, bentonite, gesso, quarzo, dolomite, attapulgite, montmorillonite, terra di diatomee, cellulosa, amido, ecc.

Come diluenti inerti liquidi, oltre naturalmente all'acqua, possono essere utilizzati solventi organici quali idrocarburi aromatici (xiloli, miscele di alchilbenzoli, ecc), idrocarburi alifatici (esano, cicloesano, ecc), idrocarburi aromatici alogenati (clorobenzolo, ecc), alcoli (metanolo, propanolo, butanolo, ottanolo, ecc), esteri (acetato di isobutile, ecc), chetoni (acetone, cicloesanone, acetofenone, isoforone, etilamilchetone, ecc), oppure olii vegetali o minerali o loro miscele ecc.

Come tensioattivi possono essere utilizzati agenti bagnanti ed emulsificanti di tipo non-ionico (alchilfenoli polietossilati, alcoli grassi polietossilati, ecc), anionico (alchilbenzensolfonati, alchilsolfonati, ecc), cationico (sali quaternari di alchilammonio, ecc).

Possono inoltre essere aggiunti disperdenti (ad

esempio lignina e suoi sali, derivati di cellulosa, alginati, ecc), stabilizzanti (ad esempio antiossidanti, assorbenti dei raggi ultravioletti, ecc).

Per ampliare lo spettro d'azione delle suddette composizioni, è possibile aggiungere ad esse altri ingredienti attivi quali, ad esempio, altri erbicidi, fungicidi, insetticidi od acaricidi, fertilizzanti.

La concentrazione di sostanza attiva nelle suddette composizioni può variare entro un ampio intervallo, a seconda del composto attivo, delle applicazioni a cui sono destinate, delle condizioni ambientali e del tipo di formulazione adottato.

In generale la concentrazione di sostanza attiva è compresa tra 1% e 90%, preferibilmente tra 5% e 50%.

Gli esempi sotto riportati sono a scopo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

ESEMPIO 1

Preparazione del 5-t-butil-3-(2,4-dicloro-5-propargilossifenil-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one (Composto No. 1).

Ad una soluzione di 1,65 g (5 mmoli) di N'-(2,4-dicloro-5-propargilossifenil-N-tiopivaloil-

idrazina in 25 ml di diossano, mantenuta in atmosfera di azoto, si aggiungono 3 gocce di piridina e 0,5 g (2,5 mmoli) di triclorometilcloroformiato. Si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione, a temperatura ambiente, per 3 ore.

Si versa in acqua (250 ml) e si estrae con etere etilico (3 x 100 ml). La fase organica viene lavata a neutralità con una soluzione satura di cloruro di sodio, anidrificata con sodio solfato e concentrata al rotovapor. Il grezzo viene purificato tramite cromatografia su gel di silice eluendo con n-esano/acetato di etile in rapporto 9:1.

Si ottengono 1,4 g di un prodotto solido corrispondente al Composto No. 1 avente punto di fusione a 92°C.

ESEMPIO 2

Determinazione dell'attività erbicida.

L'attività erbicida del Composto No. 1 è stata valutata sia contro infestanti monocotiledoni che dicotiledoni, nel trattamento di post-emergenza.

Le prove di valutazione sono state eseguite secondo le seguenti modalità operative.

Sono stati preparati dei vasetti (diametro superiore 10 cm, altezza 10 cm) contenenti terreno sabbioso. In ciascuno di essi è stata seminata una

delle seguenti erbe infestanti:

- monocotiledoni: Sorghum halepense^(A), Echinochloa crus-galli^(B), Avena fatua^(C), Panicum dichotomiflorum^(D);
- dicotiledoni: Amni maius^(E), Abutilon theophrasti^(F), Stellaria media^(G), Convolvulus sepium^(H).

Ad ogni vasetto è stata aggiunta acqua in quantità idonea per una buona germinazione dei semi. I vasetti sono stati divisi in due gruppi ognuno contenente almeno 5 vasetti per ciascuna infestante.

Il primo gruppo non è stato trattato con erbicida ed è stato impiegato come termine di confronto (testimone).

Il secondo gruppo di vasetti è stato trattato dopo quindici giorni dalla semina, quando cioè le piantine infestanti, a seconda della specie, avevano un'altezza di 10-15 cm, per valutare l'attività erbicida in post-emergenza, con una dispersione idroacetonica al 20% in volume di acetone del prodotto in esame (Composto No. 1).

Tutti i vasetti sono stati mantenuti sotto osservazione in ambiente condizionato alle seguenti condizioni ambientali:

- temperatura: 15°C-26°C;
- umidità relativa: 60%;

- fotoperiodo: 12 ore;
- intensità luminosa: 5000 lux.

Ogni due giorni i vasetti sono stati uniformemente annaffiati in modo da assicurare un grado di umidità sufficiente per un buon sviluppo delle piante.

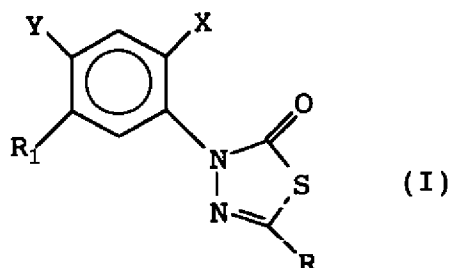
Dopo ventuno giorni dal trattamento è stata valutata l'attività erbicida in base alla seguente scala di valori riferentesi alla percentuale di danno rilevato sulle piante trattate rispetto a quelle non trattate (testimone):

- 0 = 0%-20% di danno;
- 1 = 21%-40% di danno;
- 2 = 41%-60% di danno;
- 3 = 61%-80% di danno;
- 4 = 81%-95% di danno;
- 5 = morte della pianta trattata.

I risultati ottenuti sono riportati nella seguente Tabella 1.

RIVENDICAZIONI

1. Ariltiadiazoloni aventi formula generale (I):




in cui:


- R rappresenta un gruppo alchilico od aloalchilico C₁-C₆ lineare o ramificato; un gruppo alcossilico od aloalcossilico C₁-C₆ lineare o ramificato; un gruppo cicloalchilico od alocicloalchilico C₃-C₆; un gruppo cicloalcossilico C₃-C₆; un gruppo cicloalchilalchilico od alocicloalchilalchilico C₄-C₇; un gruppo cicloalchilalcossilico C₄-C₇; un gruppo alchenilico od aloalchenilico C₂-C₈ lineare o ramificato; un gruppo NR₂R₃ in cui R₂ ed R₃, uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno, un gruppo alchilico C₁-C₄ lineare o ramificato, un gruppo cicloalchilico C₃-C₆, oppure, R₂ ed R₃ considerati congiuntamente, rappresentano una catena alchilenica C₂-C₅ lineare o ramificata; un gruppo fenilico eventualmente

sostituito; un gruppo fenilalchilico C₇-C₁₀
eventualmente sostituito;

- X rappresenta un atomo di idrogeno; un atomo di fluoro; un atomo di cloro;
- Y rappresenta un atomo di idrogeno, un atomo di alogeno come cloro, fluoro, bromo o iodio; un gruppo alchilico od aloalchilico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo alcossilico od aloalcossilico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo alchiltio od aloalchiltio C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfonico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfinico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo ciano; un gruppo nitro;
- R₁ rappresenta un gruppo alchilico C₁-C₈ lineare o ramificato; un gruppo alcossilico C₁-C₈ lineare o ramificato; un gruppo alchiltio C₁-C₈ lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfinico C₁-C₈ lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfonico C₁-C₈ lineare o ramificato; un gruppo cicloalchilico C₃-C₆; un gruppo cicloalcossilico C₃-C₆; un gruppo cicloalchiltio C₃-C₆; un gruppo cicloalchilsolfinico C₃-C₆; un gruppo ciclo-



alchilsolfonico C_3-C_6 ; un gruppo cicloalchil alchilico C_4-C_8 ; un gruppo cicloalchilalcoossilico C_4-C_8 ; un gruppo cicloalchilalchiltio C_4-C_8 ; un gruppo cicloalchilalchilsolfonico C_4-C_8 ; un gruppo cicloalchilalchilsolfinico C_4-C_8 ; un gruppo cicloalchilalchilsolfonico C_4-C_8 ; un gruppo alchenilico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchenilossilico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alcheniltio C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchenilsolfinico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchenilsolfonico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchinilico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchinilossilico C_3-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchiniltio C_3-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchinilsolfinico C_3-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchinilsolfonico C_3-C_8 lineare o ramificato; un gruppo idrossile; un gruppo SH; un gruppo NH_2 ; un gruppo COOH; un gruppo CHO; un gruppo $CONH_2$; un gruppo alchilcarbonilico C_2-C_9 lineare o ramificato; un gruppo cicloalchilcarbonilico C_4-C_8 ; un gruppo alcossicarbonilico C_2-C_9 lineare o ramificato; un gruppo alchilamminocarbonilico C_2-C_9



lineare o ramificato; un gruppo dialchilam-
minocarbonilico C₃-C₉, lineare o ramificato;
un gruppo 1-pirrolidinocarbonilico; un
gruppo 1-piperidinocarbonilico; un gruppo
alchilcarbonilossilico C₂-C₉, lineare o rami-
ficato; un gruppo alchilcarboniltio C₂-C₉,
lineare o ramificato; un gruppo alchilcar-
bonilamminico C₂-C₉, lineare o ramificato; un
gruppo alchilsolfonilossilico C₁-C₈, lineare
o ramificato; un gruppo alchilsolfonilammi-
nico C₁-C₈, lineare o ramificato; un gruppo
alcossimminoalchilico C₂-C₉, lineare o rami-
ficato; detti gruppi a loro volta eventual-
mente sostituiti con uno o più gruppi
scelti tra atomi di alogeno come cloro,
fluoro, bromo o iodio, gruppi alchilici od
aloalchilici C₁-C₄, lineari o ramificati;
gruppi alcossilici od aloalcossilici C₁-C₄,
lineari o ramificati, gruppi alchiltio od
aloalchiltio C₁-C₄, lineari o ramificati,
gruppi alchilsolfinici od aloalchilsolfini-
ci C₁-C₄, lineari o ramificati, gruppi al-
chilsolfonici od aloalchilsolfonici C₁-C₄,
lineari o ramificati, gruppi alcossicarbo-
nilici od aloalcossicarbonilici C₂-C₆, line-

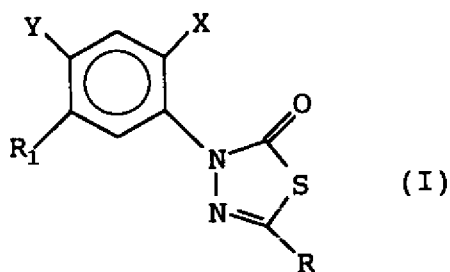
M

ari o ramificati, gruppi alchilamminocar-
bonilici C_2-C_6 lineari o ramificati, gruppi
dialchilamminocarbonilici C_3-C_9 lineari o
ramificati, gruppi ciano, gruppi nitro;

- oppure, Y ed R_1 , considerati congiuntamen-
te, rappresentano un gruppo $O-CH_2-CO-NR_4$ od
un gruppo $O-CH_2-SO_2-NR_4$ in cui R_4 rappresenta
un atomo di idrogeno; un gruppo alchilico
od aloalchilico C_1-C_8 lineare o ramificato;
un gruppo cicloalchilalchilico od aloci-
cloalchilalchilico C_4-C_8 ; un gruppo alcheni-
lico od aloalchenilico C_2-C_8 lineare o
ramificato; un gruppo alchinilico od aloal-
chinilico C_3-C_8 lineare o ramificato; un
gruppo alcossialchilico od aloalcossialchi-
lico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo
alcossialchinilico od aloalcossialchinilico
 C_5-C_8 lineare o ramificato; un gruppo ciano-
alchilico C_2-C_8 lineare o ramificato; un
gruppo alcossicarbonilalchilico od aloal-
cossicarbonilalchilico C_3-C_8 lineare o rami-
ficato; un gruppo alchilamminocarbonil-
alchilico C_3-C_8 lineare o ramificato; un
gruppo dialchilamminocarbonilalchilico
 C_4-C_{10} lineare o ramificato; un gruppo


1-pirrolidinocarbonilalchilico C₅-C₁₀; un
gruppo 1-piperidinocarbonilalchilico C₇-C₁₁.


2. Erbicidi costituiti da ariltiadiazoloni aventi
formula generale (I):



in cui:

- R rappresenta un gruppo alchilico od aloalchilico C₁-C₆ lineare o ramificato; un gruppo alcossilico od aloalcossilico C₁-C₆ lineare o ramificato; un gruppo cicloalchilico od alocicloalchilico C₃-C₆; un gruppo cicloalcossilico C₃-C₆; un gruppo cicloalchilalchilico od alocicloalchilalchilico C₄-C₇; un gruppo cicloalchilalcossilico C₄-C₇; un gruppo alchenilico od aloalchenilico C₂-C₈ lineare o ramificato; un gruppo NR₂R₃ in cui R₂ ed R₃, uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno, un gruppo alchilico C₁-C₄ lineare o ramificato, un gruppo cicloalchilico C₃-C₆, oppure, R₂ ed R₃ considerati congiuntamente, rappresentano

- 
- una catena alchilenica C_2-C_5 lineare o ramificata; un gruppo fenilico eventualmente sostituito; un gruppo fenilalchilico C_7-C_{10} eventualmente sostituito;
- X rappresenta un atomo di idrogeno; un atomo di fluoro; un atomo di cloro;
 - Y rappresenta un atomo di idrogeno, un atomo di alogeno come cloro, fluoro, bromo o iodio; un gruppo alchilico od aloalchilico C_1-C_4 lineare o ramificato; un gruppo alcosilico od aloalcossilico C_1-C_4 lineare o ramificato; un gruppo alchiltio od aloalchiltio C_1-C_4 lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfonico C_1-C_4 lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfinico C_1-C_4 lineare o ramificato; un gruppo ciano; un gruppo nitro;
 - R_1 rappresenta un gruppo alchilico C_1-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alcossilico C_1-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchiltio C_1-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfinico C_1-C_8 lineare o ramificato; un gruppo alchilsolfonico C_1-C_8 lineare o ramificato; un gruppo cicloalchilico C_3-C_6 ; un gruppo cicloalcossilico C_3-C_6 ; un



alcossicarbonilico C₂-C₉, lineare o ramifica-
to; un gruppo alchilamminocarbonilico C₂-C₉,
lineare o ramificato; un gruppo dialchilam-
minocarbonilico C₃-C₉, lineare o ramificato;
un gruppo 1-pirrolidinocarbonilico; un
gruppo 1-piperidinocarbonilico; un gruppo
alchilcarbonilossilico C₂-C₉, lineare o rami-
ficato; un gruppo alchilcarboniltio C₂-C₉,
lineare o ramificato; un gruppo alchilcar-
bonilamminico C₂-C₉, lineare o ramificato; un
gruppo alchilsolfonilossilico C₁-C₈, lineare
o ramificato; un gruppo alchilsolfonilammi-
nico C₁-C₈, lineare o ramificato; un gruppo
alcossimminoalchilico C₂-C₉, lineare o rami-
ficato; detti gruppi a loro volta eventual-
mente sostituiti con uno o più gruppi
scelti tra atomi di alogeno come cloro,
fluoro, bromo o iodio, gruppi alchilici od
aloalchilici C₁-C₄, lineari o ramificati;
gruppi alcossilici od aloalcossilici C₁-C₄,
lineari o ramificati, gruppi alchiltio od
aloalchiltio C₁-C₄, lineari o ramificati,
gruppi alchilsolfinici od aloalchilsolfini-
ci C₁-C₄, lineari o ramificati, gruppi al-
chilsolfonici od aloalchilsolfonici C₁-C₄

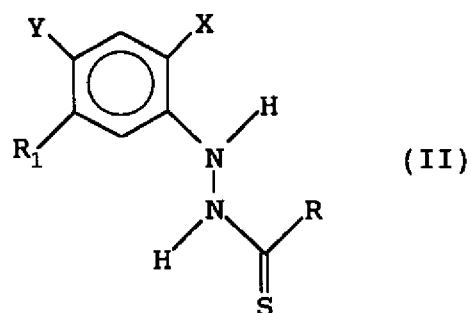
M

lineari o ramificati, gruppi alcossicarbo-
nilici od aloalcossicarbonilici C_2-C_6 line-
ari o ramificati, gruppi alchilamminocar-
bonilici C_2-C_6 lineari o ramificati, gruppi
dialchilamminocarbonilici C_3-C_9 lineari o
ramificati, gruppi ciano, gruppi nitro;

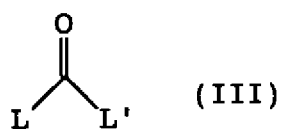
- oppure, Y ed R_1 , considerati congiuntamen-
te, rappresentano un gruppo $O-CH_2-CO-NR_4$ od
un gruppo $O-CH_2-SO_2-NR_4$ in cui R_4 rappresenta
un atomo di idrogeno; un gruppo alchilico
od aloalchilico C_1-C_8 lineare o ramificato;
un gruppo cicloalchilalchilico od aloci-
cloalchilalchilico C_4-C_8 ; un gruppo alcheni-
lico od aloalchenilico C_2-C_8 lineare o
ramificato; un gruppo alchinilico od aloal-
chinilico C_3-C_8 lineare o ramificato; un
gruppo alcossialchilico od aloalcossialchi-
lico C_2-C_8 lineare o ramificato; un gruppo
alcossialchinilico od aloalcossialchinilico
 C_5-C_8 lineare o ramificato; un gruppo ciano-
alchilico C_2-C_8 lineare o ramificato; un
gruppo alcossicarbonilalchilico od aloal-
cossicarbonilalchilico C_3-C_8 lineare o rami-
ficato; un gruppo alchilamminocarbonil-
alchilico C_3-C_8 lineare o ramificato; un

gruppo dialchilamminocarbonilalchilico
C₄-C₁₀ lineare o ramificato; un gruppo
1-pirrolidinocarbonilalchilico C₆-C₁₀; un
gruppo 1-piperidinocarbonilalchilico C₇-C₁₁.


3. Erbicida secondo la rivendicazione 2, costituito da 5-t-butil-3-(2,4-dicloro-5-propargilossifenil-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-one.
4. Procedimento per la preparazione degli ariltiadiazoloni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, che comprende la reazione di una tioidrazide avente formula generale (II):




in cui R, X, Y ed R₁ hanno gli stessi significati sopra descritti, con un agente ciclizzante avente formula generale (III):

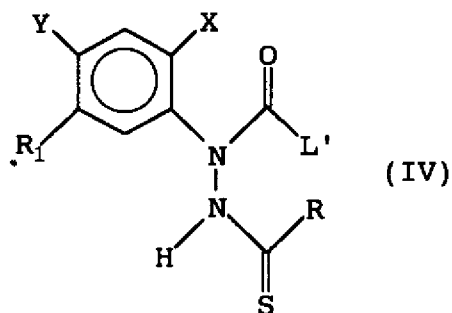


in cui:

- 
- L rappresenta un atomo di cloro; un gruppo alcossilico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo fenossilico;
 - L' rappresenta un atomo di cloro; un gruppo alcossilico C₁-C₄ lineare o ramificato; un gruppo fenossilico; oppure, nel caso in cui L rappresenta un atomo di cloro, L' rappresenta un gruppo triclorometossilico od un gruppo benzilossilico.
5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui l'agente ciclizzante avente formula generale (III) è scelto tra fosgene, triclorometilcloroformiato (difosgene), alchilcloroformiato, benzilcloroformiato, fenilcloroformiato.
6. Procedimento secondo la rivendicazione 4 o 5 in cui l'agente ciclizzante avente formula generale (III) è fosgene o triclorometilcloroformiato e la reazione di ciclizzazione viene condotta in un solo stadio.
7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui si tratta la tioidrazide avente formula generale (II), disciolta o sospesa in un opportuno solvente organico inerte, con l'agente ciclizzante, eventualmente disciolto a sua volta in un opportuno solvente organico inerte, ad

- 
- una temperatura compresa tra i 20°C e la temperatura di ebollizione della miscela stessa, eventualmente in presenza di una base inorganica od organica.
8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui i solventi organici inerti sono scelti tra idrocarburi clorurati, idrocarburi aromatici, idrocarburi aromatici clorurati, eteri, esteri.
 9. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui la base inorganica è il sodio bicarbonato.
 10. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui la base organica è scelta tra trietilammina, piridina, 4-dimetilamminopiridina.
 11. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui l'agente ciclizzante avente formula generale (III) è un alchil, benzil o fenilcloroformiato e la reazione di ciclizzazione viene condotta in due stadi.
 12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la tioidrazide avente formula generale (II), disciolta o sospesa in un solvente organico inerte di cui alla rivendicazione 8, viene trattata con l'estere dell'acido cloroformico, in presenza di una base inorganica od organica di cui alla rivendicazione 9 o 10, ad una

temperatura compresa tra 0°C e la temperatura di ebollizione della miscela stessa, ottenendosi l'intermedio avente formula generale (IV):



in cui R, X, Y, ed R₁ hanno gli stessi significati sopra descritti ed L' rappresenta un gruppo alcossilico C₁-C₄, lineare o ramificato, un gruppo fenossilico oppure un gruppo benzilossilico, che viene successivamente ciclizzato per riscaldamento ad una temperatura compresa tra 120°C e 200°C, eventualmente in presenza di un solvente organico altobollente e di una base.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 12, in cui il solvente organico altobollente è scelto tra xilene ed orto-diclorobenzene.
14. Procedimento secondo la rivendicazione 12, in cui la base è la 4-dimetilamminopiridina.
15. Composizioni ad attività erbicida contenenti uno o più ariltiadiazoloni di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni da 2 a 14, da soli

od in presenza di supporti solidi, diluenti liquidi, tensioattivi od altri principi attivi.

16. Composizioni ad attività erbicida secondo la rivendicazione 15, in cui la concentrazione di sostanza attiva è compresa tra 1% e 90%.

17. Metodo per il controllo delle erbe infestanti in aree coltivate che consiste nell'applicare a dette aree le composizioni di cui alle rivendicazioni 15 e 16.

Milano, 21 dicembre 1995

LM
LM.lm

LM
il mandatario Dr. Marco GENNARI

