



FA S

418476

Int. Cl.: C07D

118476

MEMORIA DESCRIPTIVA de una Patente de Invención a nombre de: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en 1 BERLIN 65 Müllerstrasse 170-172 y en 4619 BERGKAMEN Waldstrasse 14 (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TIADIAZOLILUREAS CON EFECTO HERBICIDA".

-----ooo000ooo-----

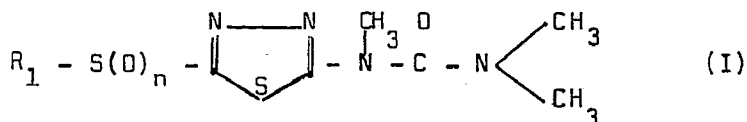
El invento concierne a un procedimiento para la preparación de nuevas 5-alcohilsulfonil- y 5-alcohilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il-ureas, con efecto herbicida.

5 Ya se han descrito 1,3,4-tiadiazol-2-il-ureas - en calidad de sustancias activas como herbicidas. El compuesto más conocido es la 1-metil-1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-3-metilurea (memoria de publicación alemana número 1.816.696). No obstante, esta sustancia activa es poco apropiada como agente selectivo de represión - 10 de malas hierbas ya que no tiene ninguna compatibilidad - suficiente frente a plantas de cultivo.



De la memoria de publicación alemana número - -  
2.044.442 se desprende además el efecto herbicida de las-  
alcohilsulfonil-tia-diazolil-ureas que contienen un radi-  
cal alcohilo con 1 a 3 átomos de carbono. No obstante, es  
5        tos compuestos no tienen ninguna selectividad satisfacto-  
ria frente a plantas de cultivo.

Es misión del presente invento, por lo tanto, -  
un procedimiento para desarrollar un agente que evite las  
desventajas de los agentes conocidos y, además de un buen  
10       efecto contra las malas hierbas, posea una compatibilidad  
frente a plantas de cultivo mejor que la que tienen los -  
agentes conocidos. Esta misión es resuelta de acuerdo con  
el invento por medio de un agente el cual está caracteri-  
zado por un contenido de al menos un compuesto de la fórm-  
15       ula general.



20

en la que  $R_1$  significa un radical alcohilo con 4 a 8 áto-  
mos de carbono y  $n$  significa 1 ó 2.

Por lo tanto, es objeto del invento un procedi-  
miento para la preparación de compuestos de la fórmula ge-  
25       neral (I).

Dentro del radical  $R_1$  designado en la fórmula -  
general (I) se han de entender como radicales alcohilo, -  
por ejemplo, n-butilo, iso-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-



heptilo y n-octilo, ter-butilo, sec-butilo, neopentilo, l-metilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo.

5 Los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento ocupan una posición especial, en lo que se refiere a -- sus propiedades herbicidas selectivas, que no podía ser es- perada tomando como base su constitución análoga a la de - sustancias activas conocidas. Por lo tanto resulta tanto - más sorprendente el hecho de que las sustancias activas de  
10 acuerdo con el invento tengan propiedades selectivas esen- cialmente mejores.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento se caracterizan además por un amplio efecto herbicida sobre la tierra y sobre las hojas. Pueden  
15 ser utilizados para combatir malas hierbas monocotiledó- neas y dicotiledóneas.

En su utilización se reprimen, según el proceso- de antes del brote y también según el proceso de después - del brote, malas hierbas del campo tales como, por ejemplo,  
20 Sinapis ssp., Stellaria media, Senecio vulgaris, Matrica-- ria chamomilla, Ipomea purpurea, Chrysanthemum segetum, La mium amplexicaule, Centaurea cyanus, Amaranthus retrofle-- xus, Alopecurus myosuroides, Echinochloa crus galli, Seta- ria italica, Lolium perenne ....

25 Para combatir malas hierbas y semillas, se utili- zan en general cantidades de aplicación de desde 1 kg de - sustancia activa por hectárea hasta 5 kg de sustancia acti- va por hectárea. En este caso las sustancias activas de --



5 acuerdo con el invento se manifiestan como selectivas en cultivos de plantas útiles, tales como de patatas, maíz, cacahuetes, habas de soja, judías y otras leguminosas, - cereales así como plantas leñosas, arbustos ornamentales y cultivos de plantación.

La aplicación de las sustancias activas puede- efectuarse con ellas aisladas o en forma de mezcla de va- rias sustancias activas. Eventualmente pueden añadirse, - dependiendo de la finalidad deseada, otros agentes pro--  
10 tectores de las plantas o pesticidas, por ejemplo fungi- cidas, nematocidas y otros agentes. Asimismo es posible- por ejemplo tambien una adición de fertilizantes.

Si se consideran una ampliación del espectro - de efecto o la destrucción de una flora de terreno bal--  
15 dío, pueden añadirse también otros herbicidas. Por ejem- plo, en calidad de participantes en la mezcla activos co- mo herbicidas son apropiadas sustancias activas del gru- po de triazinas, aminotriazoles, anilidas, diazinas, ura- cilos, ácidos carboxílicos alifáticos y ácidos halógeno-  
20 carboxílicos, ácidos benzoicos halogenados y ácidos feni- lacéticos, ácidos ariloxicarboxílicos, hidrazidas, ami-- das, nitrilos, ésteres de dichos ácidos carboxílicos, és- teres de ácido carbamídico y ésteres de ácido tiocarbami- dico, ureas, 2,3,6-triclorobenciloxipropanol y agentes -  
25 que contienen grupos tiocianato, y otros. Como otros adi- tivos se han de entender, por ejemplo, también aditivos- no fitotóxicos, que en el caso de herbicidas proporció-- nan un aumento sinérgico del efecto, tales como agentes-



humectantes, emulgentes, disolventes y aditivos oleosos.

Convenientemente, las sustancias activas son aplicadas en forma de preparados, tales como polvos, agentes para espolvorear, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones con adición de vehículos o agentes diluyentes líquidos y/o sólidos y eventualmente de agentes-humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares de la dispersión.

Sustancias de vehículo líquidas apropiadas son, por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexanona, isoforona, y además fracciones de aceite mineral.

Como sustancias de vehículo sólidas son apropiadas tierras minerales, por ejemplo Tonsil, gel de sílice, talco, caolín, arcilla de atapulgita, piedra caliza, ácido silícico y productos vegetales, por ejemplo harinas.

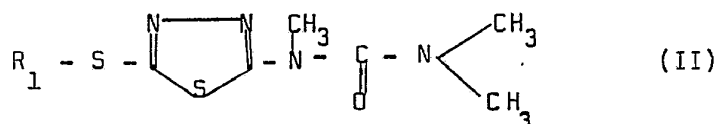
En cuanto a sustancias tensioactivas pueden citarse, por ejemplo, ligninsulfonato cálcico, polioxietilén-octilfenoléteres, ácidos naftalensulfónicos, ácidos-fenolsulfónicos, condensados de formaldehído, alcohol --graso-sulfatos y sales de ácido graso de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos.

La proporción de la o las sustancias activas en el agente puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, los agentes contienen aproximadamente 20 a 80% en peso de sustancias activas, aproximadamente 80 a 20% en peso de sustancias de vehículo líquidas o sólidas, --



así como eventualmente hasta 20% en peso de sustancias ten-  
sio-activas.

Los compuestos de la fórmula (I) hasta el momen-  
to no conocidos son preparados, por ejemplo, por acción de  
5 agentes oxidantes sobre compuestos de la fórmula general



10

Para la preparación de los compuestos de la fórmu-  
mula (I), si n significa 1, pueden utilizarse en calidad -  
de agentes oxidantes preferiblemente hidroperóxidos orgáni-  
cos, tales como hidroperóxido de ter-butilo, o per-ácidos-  
tales como ácido meta-cloroperbenzoico, etc., o N-halógeno  
15 -amidas de ácido tales como N-bromosuccinimida, o compues-  
tos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno, meta-  
periyodato sódico, etc. De modo ventajoso se emplean para -  
ello dos equivalentes de oxidación del agente oxidante, o  
20 un pequeño exceso sobre esto, por un mol de los compuestos  
tio a temperaturas de aproximadamente 0 a 60°C.

Para la preparación de compuestos de la fórmula-  
(I) en que n significa 2, aparte de los agentes oxidantes-  
ya citados pueden utilizarse agentes inorgánicos, tales co  
25 mo cloro o permanganato potásico, ácido crómico o sus sa-  
les o ácido nítrico, en el margen de temperaturas de apró-  
ximadamente 0 a 120°C.

Por 1 mol del compuesto tio se emplean para ello



5

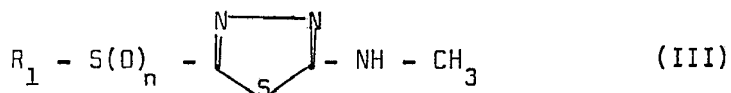
convenientemente cuatro equivalentes de oxidación, o - ca-  
so de que se desee - un exceso con respecto a ésta, es de-  
cir por lo menos el doble de la cantidad que se necesita -  
para la sulfoxidación arriba descrita para la preparación-  
de los compuestos caracterizados en que n es 1.

10

En calidad de medios de reacción pueden utilizarar  
se convenientemente disolventes orgánicos, tales como áci-  
dos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, éteres, por -  
ejemplo dioxano, cetonas, por ejemplo acetona, amidas de -  
ácido, por ejemplo dimetilformamida, nitrilos, por ejemplo  
acetonitrilo, u otros, bien sea sólo bien sea en mezcla -  
con agua.

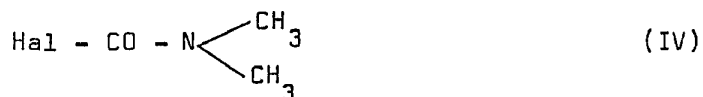
15

Se llega a compuestos de la fórmula general (I)-  
además por medio de reacción de compuestos de la fórmula -  
general



20

con halogenuros de carbamoilo de la fórmula general



25

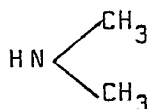
en presencia de agentes fijadores de ácidos.

Otro modo de síntesis consiste en hacer reacci-  
onar compuestos de la fórmula (III) con halogenuros de éste  
res de ácido carbónico o con fosgeno en presencia de un --



agente fijador de ácidos para formar derivados del ácido carbamídico, que seguidamente son hechos reaccionar con dimetilamina de la fórmula

5



(V)

para formar los productos deseados del procedimiento.

10

En calidad de halogenuros de ésteres de ácido carbónico se utilizan preferiblemente cloruro de éster fenílico de ácido carbónico y cloruro de S-éster fenílico de ácido tiocarbónico y de este modo se obtienen por ejemplo S-ésteres fenílicos de ácidos N-(5-alcohilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-tiocarbamídicos, que luego son hechos reaccionar con dimetilamina.

15

En procedimientos en los cuales se forma hidrácido helogenado se añaden para la fijación de éste bases orgánicas, tales como aminas terciarias, por ejemplo - - trietilamina, o dimetilnilina, bases piridínicas o bases inorgánicas apropiadas, tales como óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalino-térreos.

20

La reacción con cloruros de ácido carbónico se efectúa entre alrededor de -10°C y 150°C, y la subsiguiente reacción con dimetilamina de la fórmula (V) se realiza entre aproximadamente -10°C y 100°C, pero en general a la temperatura ambiente.

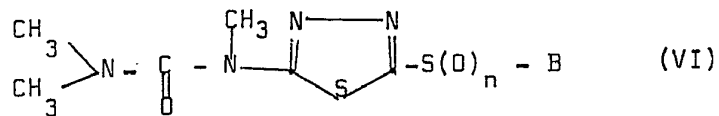
25

En calidad de medios de reacción sirven disolventes inertes frente a los reaccionantes. Como tales -- pueden citarse, entre otros, los siguientes: hidrocarburo-



ros alifáticos y aromáticos e hidrocarburos halogenados  
asimismo alifáticos y aromáticos, tales como benceno, to  
lueno, xileno, cloruro de metileno, cloroformo, tetraclo  
ruro de carbono, etilenos clorados, cetonas, compuestos-  
5 del tipo de éteres, amidas y nitrilos N,N-dialcoholados,  
etc.

Otra posibilidad de síntesis de 5-alcohilsulfo  
nil-1,3,4-tiadiazolilureas consiste en hacer reaccionar-  
sales de ácidos 5-carbamoilamino-1,3,4-tiadiazol-2-il- -  
10 sulfínicos de la fórmula general



15 con agentes de alcoholación de la fórmula general



En lugar de compuestos de la fórmula general -  
20 (VII) pueden emplearse también otros agentes de alcoholación,  
tales como ésteres de ácido sulfúrico o ésteres de  
ácidos sulfónicos aromáticos, tales como por ejemplo sul-  
fato de dimetilo.

En las fórmulas generales II hasta VII antes -  
25 citadas,  $\text{R}_1$  y  $n$  tienen los significados descritos en la  
fórmula general I, Hal significa cloro, bromo o yodo y B  
representa hidrógeno, un equivalente de metal monovalente,  
preferiblemente un metal alcalino o alcalino-térreo,



o una base orgánica terciaria.

Los productos de partida para la realización de los procedimientos descritos son de por sí conocidos o -- pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos de -- por sí conocidos.

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

- 1,1,3-trimetil-3-(5-butilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea.

A una solución de 300 g de 1,1,3-trimetil-3-(5-butiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea en 1,9 litros de ácido acético glacial se añaden gota a gota a la temperatura ambiente y con agitación 136 g de perhidrol. En este caso - produce un aumento de la temperatura a 28°C. Después de - reposar durante 5 días se destruye el exceso de perhidrol con dióxido de manganeso, el ácido acético glacial se separa amplísimamente por destilación en vacío, el residuo se recoge en cloruro de metileno, se trata dos veces con carbón activo, el disolvente se separa por destilación y el aceite remanente se seca en alto vacío.

Rendimiento: 305,5 g (96% de la teoría),  $n_D^{20} = 1,5617$ .

- 1,1,3-trimetil-3-(5-butilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea.

41,1 g de 1,1,3-trimetil-3-(5-butiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea son disueltos en 150 ml de ácido acético glacial y 50 ml de agua. En esta solución se incorporan entre 70 y 80°C 33,6 g de permanganato potásico finamente pulverizado, se agita ulteriormente durante una ho-



ra más y finalmente se reduce, en la mezcla enfriada a 0°C, el dióxido de manganeso precipitado mediante adición gota a gota de una solución de 30 g de metabisulfito sódico en 50-ml de agua. El aceite separado es recogido en cloruro de metileno, la solución en cloruro de metileno es extraída por agitación varias veces con solución de carbonato de sodio y con agua, la fase orgánica es secada con sulfato de magnesio, es tratada con carbón activo y concentrada en vacío. -- El residuo remanente es recristalizado en isopropiléter. --

5

10 Punto de fusión: 49°C. Rendimiento: 16,2 g (35% de la teoría).

De acuerdo con los procedimientos descritos pueden prepararse también los compuestos según el invento especificados en la siguiente tabla:

15	<u>Nombre del compuesto</u>	<u>Constante física</u>
	1,1,3-trimetil-3-(5-pentilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	$n_D^{20} = 1,5550$
	1,1,3-trimetil-3-(5-hexilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	$n_D^{20} = 1,5540$
20	1,1,3-trimetil-3-(5-heptilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	$n_D^{20} = 1,5474$
	1,1,3-trimetil-3-(5-pentilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	$n_D^{20} = 1,5470$
25	1,1,3-trimetil-3-(5-hexilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	$n_D^{20} = 1,5440$
	1,1,3-trimetil-3-(5-heptilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	$n_D^{20} = 1,5350$
	1,1,3-trimetil-3-(5-octilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	p.de f. 64°C
30	1,1,3-trimetil-3-(5-isobutilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	$n_D^{20} = 1,5546$
	1,1,3-trimetil-3-(5-etilbutilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	$n_D^{20} = 1,5438$



	1,1,3-trimetil-3-(5-isopentilsulfonil- 1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	$n_D^{20} = 1,5506$
	1,1,3-trimetil-3-(5-(1-etilpentil)-sulfonil- 1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	$n_D^{20} = 1,5422$
5	1,1,3-trimetil-3-(5-(1-metilpropil)-sulfonil- 1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	p.de f.: 80°C

Los compuestos de acuerdo con el invento constitu-  
yen sustancias incoloras e inodoras, oleosas o cristalinas,  
que por ejemplo son insolubles en agua y bencina y son solu-  
bles en acetona, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, di-  
metilformamida, ciclohexanona e isoforona.

Los siguientes Ejemplos explican las propiedades-  
herbicidas y selectivas de los compuestos de acuerdo con el  
invento en comparación con sustancias activas conocidas.

Ejemplo 1.

En el invernadero se trataron las plantas especi-  
ficas según el método de antes del brote con los agentes en  
las cantidades de aplicación indicadas. Para este fin los -  
agentes fueron aplicados sobre la tierra homogeneamente en-  
forma de suspensiones acuosas en cantidad de 500 litros/hec-  
tárea. Los resultados logrados tres semanas después del tra-  
tamiento manifiestan que los agentes de acuerdo con el in-  
vento tienen una buena selectividad a diferencia de los com-  
puestos conocidos.









Ejemplo 2.

En el invernadero se trataron las plantas especi-  
ficadas según el método de después del brote con los agen-  
tes en las cantidades de aplicación indicadas. Para este -  
5 fín los agentes fueron rociados sobre las plantas de modo-  
homogéneo en forma de suspensiones acuosas en cantidad de-  
500 litros/hectárea. También en este caso los resultados -  
logrados tres semanas después del tratamiento manifiestan-  
que los agentes de acuerdo con el invento tienen una mejor  
10 selectividad que los compuestos comparativos.



4 SE

0 = totalmente destruido  
10 = no dañado

Agente de acuerdo con el invento	Cantidad de aplicación-kg de sustancia activa/hectárea	Cacahuete	Maíz	Trigo	Cebada	Arroz	Sorghum sativum	Patatas	Habas de soja	Stellaria media	Matricaria chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amaranthus retroflexus	Sinapis ssp.	Senecio vulgaris
5	1,1,3-trimetil-3-(5-butilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0,3	-	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0
	1,1,3-trimetil-3-(5-pentilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	1,0	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0
	1,1,3-trimetil-3-(5-hexilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	3,0	-	10	-	-	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0
10	1,1,3-trimetil-3-(5-heptilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	3,0	-	10	-	-	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0
	1,1,3-trimetil-3-(5-butilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	1,0	-	10	-	-	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0
15	1,1,3-trimetil-3-(5-pentilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	1,0	10	10	-	-	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0
	1,1,3-trimetil-3-(5-hexilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	3,0	10	10	-	-	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0



0 = totalmente destruido  
 10 = no dañado

Agente de acuerdo con el invento	Cantidad de aplicación-kg de sustancia activa/hectárea	Cacahuete	Maíz	Trigo	Cebada	Arroz	Sorghum sativum	Patatas	Habas de soja	Stellaria media	Matricaria chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amaranthus retroflexus	Sinapis ssp.	Senecio vulgaris
5	1,1,3-trimetil-3-(5-heptilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	1,0	10	-	-	-	-	10	10	1	0	0	1	0	0	1
	1,1,3-trimetil-3-(5-isobutilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0,3	-	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0
	1,1,3-trimetil-3-(5-etilbutilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	1	-	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0
10	1,1,3-trimetil-3-(5-isopentilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	1	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0
	1,1,3-trimetil-3-(5-(1-etilpentil)-sulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	1	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0
15	1,1,3-trimetil-3-(5-(1-metilpropil)-sulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0,3	-	10	-	-	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0





Ejemplo 3.

En un ensayo en campo libre, que se había lleva  
do a cabo repitiendo dos veces cada experimento, se trata  
ron parcelas (arena legamosa), de patatas con el agente -  
5 especificado en la tabla según el procedimiento de antes-  
del brote. El agente fué rociado en forma de suspensión -  
acuosa en cantidad de 500 litros/hectárea, disminuyéndo -  
la cantidad aplicada continuamente desde 2,0 kg de sustan  
10 cia activa/hectárea hasta 0,0 kg de sustancia activa/hec-  
tárea.

Ya 6 semanas después del tratamiento las parce-  
las, al tiempo que se habían protegido totalmente las pa-  
tatas en el margen de dosis entre 2 kg y 0,3 kg de sustan  
15 cia activa/hectárea, estaban prácticamente exentas de ma-  
las hierbas, mientras que las parcelas testigo no trata--  
das estaban ocupadas en grado extraordinariamente intenso  
con *Polygonum lapathifolium*, *Thlaspi arvense*, *Chenopodium*  
*album* así como con *Matricaria inodora*. Una evaluación des  
pues de 8 semanas en total indicó un efecto todavía mejor;  
20 a saber, parcelas tratadas ya estaban prácticamente libres  
de malas hierbas a partir de 0,2 kg de sustancia activa/-  
hectárea- En tal caso las patatas se manifestaron asimis-  
mo como no dañadas.

En la siguiente tabla se indican los valores me  
25 dios de las cantidades mínimas de aplicación que se nece-  
sitán para obtener un efecto muy bueno de represión de ma  
las hierbas.



Agente de acuerdo con el invento	Dosis mínima 6 semanas después del tratamiento	Dosis mínima 8 semanas después del tratamiento
5 1,1,3-trimetil-(5-butilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0,3 kg de sustancia activa/hectárea.	0,2 kg de sustancia activa/hectárea.

Ejemplo 4.

10 En otro ensayo en campo libre (repetición dos veces) sobre arena humosa, se aplicaron a patatas los agentes especificados en la tabla según el procedimiento de antes del brote en cantidad decreciente de aplicación, suspendidos en 500 litros de agua/hectárea.

15 En el momento de la primera evaluación, parcelas parciales no tratadas habían quedado intensamente ocupadas con malas hierbas (cobertura del suelo 40% de *Chenopodium album*, *Spergula arvensis* y *Polygonum convolvulus*. La evaluación se efectuó 6 y 10 semanas después de la aplicación comprobando los valores de umbral para la compatibilidad con plantas de cultivo y el efecto sobre malas hierbas. En la tabla se indican las dosis mínimas para una ausencia casi completa de malas hierbas de cada uno de los compuestos así como los índices de selectividad calculados a partir de los valores de umbral. De esto se deduce la superior selectividad del compuesto a utilizar de acuerdo con el invento.

20

25



	Dosis mínima para un efecto muy bueno de represión de malas hierbas	8 semanas después de aplicación.	6 semanas después de aplicación.	10 semanas después de aplicación.
5	Agente de acuerdo con el invento	6 semanas después de aplicación.	8 semanas después de aplicación.	6 semanas después de aplicación.
	1,1,3-trimetil-3-(5-n-butilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0,55 kg/ha	0,2 kg/ha	3,4
	<u>Agente comparativo</u>			
10	1,1,3-trimetil-3-(5-n-propilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0,4 kg/ha	0,5 kg/ha	4,2
	1,1,3-trimetil-3-(5-isópropilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0,4 kg/ha	0,3 kg/ha	2,5
15	1,1,3-trimetil-3-(5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0,18 kg/ha	0,1 kg/ha	3,4
	N-(4-bromofenil)-N'-metil-N'-metoxia-urea	0,8 kg/ha	0,8 kg/ha	5
				9,5
				3
				3
				3,5
				4,8



Ejemplo 5.

Sobre un cultivo existente de patatas se rociaron según el procedimiento de después del brote 1,1,3-trimetil-3-(5-n-butilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea así como 1, 1,3-trimetil-3-(5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea - en cantidad decreciente de aplicación, suspendidos en 500 litros de agua/hectárea.

En el momento del tratamiento las plantas de patata habían desarrollado de 6 a 10 hojas. La intensa maleza de malas hierbas consistía principalmente en Chenopodium album y Polygonum convulvulus, que habían desarrollado 2 a 10 y respectivamente 2 a 4 hojas de vegetación genuinas. A causa de las malas hierbas protegidas durante el rociado por el follaje de la patata, únicamente dosis relativamente elevadas habían logrado una destrucción casi del 100% de las malas hierbas. La tabla indica el valor de umbral para el efecto de represión de malas hierbas y el índice de selectividad (evaluación 4 semanas después de la aplicación). A pesar de ello, el compuesto de acuerdo con el invento se manifestó como selectivo mientras que no se mostró como tal, en estas condiciones dificultadas, el compuesto conocido.

25	Compuesto de acuerdo con el invento	Dosis mínima para un efecto muy bueno de represión de malas hierbas.	Índice de selectividad
	1,1,3-trimetil-3-(5-n-butilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	1,1 kg/ha	>1,8
	<u>Agente comparativo</u>		
30	1,1,3-trimetil-3-(5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0,6 kg/ha	0,5

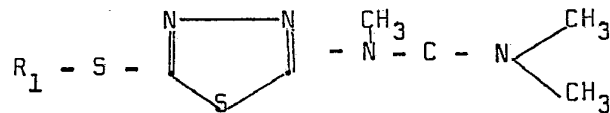


----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la preparación de tiadiazolilureas con efecto herbicida, caracterizado porque se tratan en disolventes, compuesto de la fórmula general

5

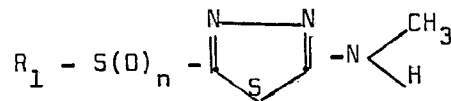


en la que R<sub>1</sub> significa un radical alcohilo con 4 a 8 átomos de carbono con agentes oxidantes, preferiblemente hidroperóxidos orgánicos, perácidos orgánicos o agentes oxidantes inorgánicos.

10

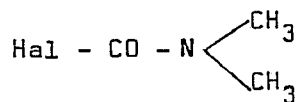
2.- Procedimiento según reivindicación anterior, caracterizado porque compuesto de la fórmula general

15



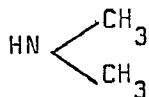
se hacen reaccionar con halogenuros de carbamilo de la fórmula general

20



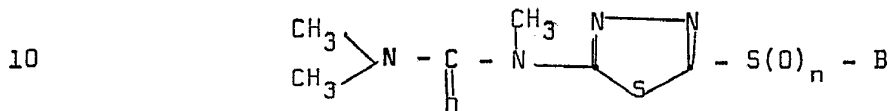
en presencia de agentes fijadores de ácidos, disueltos en disolventes inertes; o bien se hacen reaccionar con halogenuros de ésteres de ácido carbónico, preferiblemente cloruro de éster fenílico de ácido carbónico, o cloruro de S-éster fenílico de ácido tiocarbónico, o con fosgeno en presencia de un agente fijador de ácidos, disuelto en disolventes inertes, y después de esto se lleva a reaccionar el producto de reacción con dimetilamina de la fórmula

25

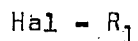


5 en donde  $R_1$  significa un radical alcohilo con 4 a 8 átomos de carbono y n significa 1 ó 2.

3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se tratan compuestos de la fórmula general



con agentes de alcoholación de la fórmula general



15 o con ésteres de ácido sulfúrico o con ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, teniendo  $R_1$  los significados descritos en la reivindicación 1ª y significando Hal cloro, bromo o yodo y B hidrógeno, un equivalente de metal monovalente o una base orgánica terciaria.

20 4.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TIADIAZOLILUREAS CON EFECTO HERBICIDA.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que conta de venticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 SEP. 1973