



COZD //ADIN

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

de una Patente de Invención a nombre de:
Schering Aktiengesellschaft, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en 1 BERLIN -
65, Müllerstrasse 170 - 172 y en 4619 -
BERGKAMEN, Waldstrasse 14, (Alemania); -
por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE 1,3,4-TIADIAZOL-2-IL-UREAS HERBICIDAS"

4288221

-----oooo000oooo-----

El invento concierne a un procedimiento para la pre-
paración de nuevas 1,3,4-tiadiazol-2-il-ureas, con efecto her-
bicida.

5 Ya son conocidas tiadiazolilureas con efecto herbici-
da (memorias de publicación alemanas números 1.816.696 y - - -
2.044.492). Estos agentes, no obstante, no tienen ningún efec-
to suficiente contra malas hierbas monocotiledóneas y malas --
dicotiledóneas, y además de ello no satisfacen en cuanto a su
selectividad cuando se utilizan en cultivos agrícolas.

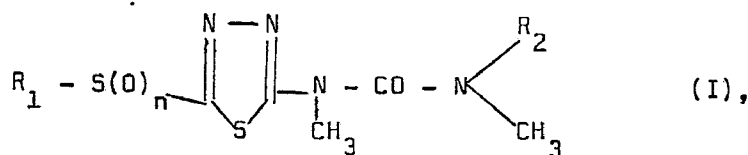
10 Por lo tanto es misión del presente invento proporció-
nar un agente con efecto contra malas hierbas monocotiledóneas



y plantas dicotiledóneas y tienen propiedades selectivas frente a cultivos agrícolas.

5

Esta misión es resuelta de acuerdo con el invento por medio del agente obtenido por el procedimiento más abajo descrito que está caracterizado por un contenido de por lo menos un compuesto de la fórmula general



en la que

10

R_1 representa un radical hidrocarbonado alifático con 4 a 8 átomos de carbono;

R_2 representa hidrógeno o - en el caso en que n sea = 0 - también metilo

y n representa los números 0, 1 ó 2.

15

Por lo tanto, es objeto del invento un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula general (I), y consecuentemente, de agentes herbicidas que contienen estos compuestos.

20

Como el radical R_1 designado en la fórmula general I han de entenderse como radicales hidrocarbonados alifáticos, - por ejemplo, los radicales n-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, ter. butilo, isopentilo, neopentilo, metilpropilo, 1-metilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, etilpentilo y etilbutilo.

25

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento se caracterizan por un amplio efecto herbicida



da en la tierra y en las hojas, y pueden ser utilizados para -
combatir malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en cul-
tivos agrícolas.

5 Como tales cultivos agrícolas han de entenderse, por
ejemplo, especies de cereales, patatas, maíz, arroz, sorgo de
siembra, tomates de siembra, cacahuetes, guisantes y otras le-
guminosas, plantas leñosas y plantaciones.

10 Malas hierbas que pueden ser combatidas son, por ejem-
plo, *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*, *Matricaria chamomilla*,
Lamium amplexicaule, *Centaurea cyanus*, *Amarantus retroflexus*,
Galium aparine, *Chrysanthemum segetum*, *Ipomea sp.*, *Sinapis sp.*,
Solanum sp., *Chenopodaceas*, *Allium sp.*, *Avena fatua*, *Alopecurus*
myosuroides, *Echinochloa crus galli*, *Setaria italica*, *Setaria*
faberi, *Poa annua* y *Lolium perenne*.

15 Dependiendo del compuesto y del sector de utilización,
se necesitan para combatir malas hierbas en semillas en general
cantidades a emplear de aproximadamente 0,5-5 kg de sustancia
activa/hectárea, pudiendo efectuarse la aplicación tanto según
el procedimiento de antes del brote como también según el pro-
cedimiento de después del brote.

20 La aplicación de las sustancias activas puede efec-
tuarse bien sea por sí sola bien sea en mezclas de varias sus-
tancias activas. Eventualmente pueden añadirse, dependiendo de
la finalidad deseada, otros agentes protectores de plantas o -
pesticidas, por ejemplo fungicidas, nematocidas y otros agentes.
25 Una adición de agentes fertilizantes es por ejemplo también po-
sible.

 Si se consideran una ampliación del espectro de efec-
to o la destrucción de una flora de terrenos pantanosos se pue



den añadir también otros herbicidas. Por ejemplo, son apropiados como participantes en la mezcla, activos como herbicidas, sustancias activas del grupo de las triazinas, aminotriazoles, anilidas, diazinas, uracilos, ácidos carboxílicos y ácidos halógenocarboxílicos alifáticos, ácidos benzoicos halogenados, -
5 ésteres de ácido carbamídico y de ácido tiocarbamídico, ureas, 2,3,6-triclorobenciloxipropanol y agentes que contienen tiocianato, y otros. Como otros aditivos han de entenderse, por ejemplo, también aditivos no fitotóxicos, que en el caso de herbicidas
10 proporcionan un aumento sinérgico del efecto, tales como agentes humectantes, emulgentes, disolventes y aditivos oleosos.

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

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

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
25 productos vegetales, por ejemplo harinas.

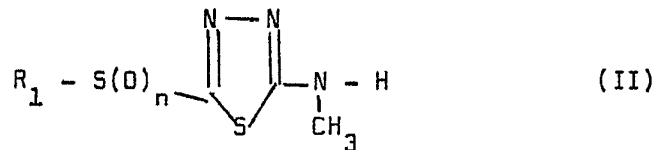
Como sustancias tensioactivas se pueden mencionar: por ejemplo, lignínsulfonato de calcio, polioxietilen-octilfenoléter, ácidos naftalensulfónicos, ácidos fenolsulfónicos, - condensados con formaldehído, alcohol graso-sulfatos y sales -



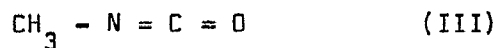
de metales alcalinos y alcalino-térreos de ácidos grasos.

La proporción de la o de las sustancias activas en el agente pueden 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 tensioactivas.

Los compuestos de la fórmula (I) hasta ahora no conocidos pueden ser preparados haciendo reaccionar compuestos de la fórmula general



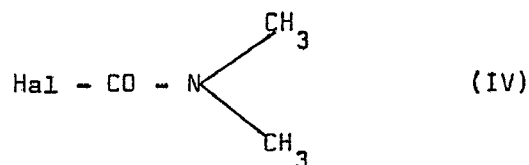
a) si R_2 significa hidrógeno, con metilisocianato de la fórmula



disuelto en un disolvente orgánico;

o si R_2 significa metilo,

b) con halogenuros de carbamoilo de la fórmula general



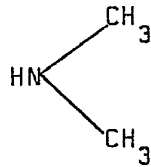
en presencia de agentes fijadores de ácidos, disueltos en disolventes inertes; o

c) con halogenuros de ésteres de ácido carbónico, preferiblemente cloruro de éster fenílico de ácido carbónico o cloruro de -



éster S-fenílico de ácido tiocarbónico, o con fosgeno en presencia de un agente fijador de ácidos, disuelto en disolventes inertes, y después de ello haciendo reaccionar el producto de reacción con dimetilamina de la fórmula

5



(V)

10

y tratando los productos del procedimiento obtenidos eventualmente con agentes oxidantes, preferiblemente hidroperóxidos orgánicos, per-ácidos o agentes oxidantes inorgánicos, teniendo R_1 y n los significados arriba mencionados y representando Hal un átomo de halógeno.

15

Para la preparación de los compuestos de la fórmula (I), si n significa 1 pueden emplearse como agentes oxidantes de modo preferible hidroperóxidos orgánicos, tales como hidropéroxido de ter-butilo o per-ácidos, tales como ácido meta-cloroperbenzoico, etc., o N-halógeno-amidas de ácido tales como N-bromosuccinimida, o compuestos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno, meta-peryodato de sodio, etc. Ventajosamente, se emplean para ello dos equivalentes de oxidación del agente oxidante o un pequeño exceso por un mol de los compuestos con agrupación tio a temperaturas de aproximadamente 0 a 60°C.

20

25

Para la preparación de compuestos de la fórmula (I) en que n tiene el significado de 2 pueden utilizarse, aparte de los agentes oxidantes ya mencionados, agentes inorgánicos, tales como cloro o permanganato de potasio, ácido crómico o sus sales o ácido nítrico, en el margen de temperaturas de - -



aproximadamente 0 a 120°C.

5 Por un mol de compuesto con agrupación tio se emplean para ello convenientemente cuatro equivalentes de oxidación o - caso de que se desee - un exceso de ésto, es decir* por lo menos el doble de lo que se emplea para la sulfoxidación arriba des-
crita para la preparación de los compuestos caracterizados en que $n = 1$.

10 Como medios de reacción pueden utilizarse convenientemente disolventes orgánicos, tales como ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, ésteres, por ejemplo dioxano, cetonas, por ejemplo acetona, amidas de ácidos, por ejemplo dimetilfor-
mamida, nitrilos, por ejemplo acetonitrilo, u otros, a saber - sólo o en mezclas con agua.

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

20 En el caso de procedimientos en los cuales se forma hidrácidos halogenados, se añaden, para la fijación de éstos, bases orgánicas tales como aminas terciarias, por ejemplo tri-
etilamina, o dimetilanilina, bases piridínicas o bases inorgáni-
cas apropiadas, tales como óxidos e hidróxidos de los metales
25 alcalinos y alcalino-térreos.

La reacción con cloruros de ácido carbónico se efectúa entre aproximadamente -10°C y 150°C, y la reacción subsi-
guiente con dimetilamina de la fórmula (V) se efectúa entre -
aproximadamente -10°C y 100°C, pero en general a la temperatu-



ra ambiente.

5

Como medios de reacción sirven disolventes inertes - frente a los reaccionantes. Como tales se pueden mencionar, entre otras, las siguientes: hidrocarburos e hidrocarburos halogenados alifáticos y aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, etilenos clorados, cetonas, compuestos del tipo de éter, - amidas N,N-dialcoholadas y nitrilos, etc.

10

Los productos de partida para la realización del procedimiento descrito son en sí conocidos, o pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos en sí conocidos.

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

1.3-dimetil-1-(5-isobutiltio-1.3.4-tiadiazol-2-il)-urea

15

162,5 g de 2-isobutiltio-5-metilamino-1,3,4-tiadiazol son disueltos en 200 ml de tetrahidrofurano. Para ello se añaden gota a gota, con agitación, 45,5 g de metilisocianato. Después de reposar durante la noche se vierte sobre 1,5 litros de hielo-agua, se filtra con succión la sustancia precipitada y - se recristaliza en acetonitrilo. Se obtienen 187 g (90% de la teoría).

20

p. de f. 106°C.

2-isobutiltio-5-metilamino-1,3,4-tiadiazol - - - - -

25

($n_D^{20} = 1,5782$) como producto de partida se obtiene por reacción de bromuro de isobutilo con 2-metilamino-1,3,4-tiadiazolin-5-tiona.

1.3-dimetil-1-(5-isobutilsulfinil-1.3.4-tiadiazol-2-il)-urea

Una solución de 52 g de 1,3-dimetil-1-(5-isobutiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea en 160 ml de ácido acético glacial -



es mezclada gota a gota y con agitación con 22,6 g de perhidrol al 30%. Después de reposar durante 6 días la solución es concentrada en vacío. El residuo sólido es recristalizado en metanol. 53 g (96% de la teoría).

5 p. de f. 128°C.

1,3-dimetil-1-(5-isopentil-sulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea

En una mezcla de 27,3 g de 1,3-dimetil-1-(5-isopentiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea, 200 ml de ácido acético glacial y 60 ml de agua se incorporan entre 45° y 85°, con lentitud, -
10 22,4 g de permanganato de potasio finamente pulverizado, con agitación. Para terminar la reacción se agita durante 30 minutos más a 80°C, se enfría, se mezcla con 300 ml de hielo-agua y se reduce el dióxido de manganeso separado con 19 g de metabisulfito de sodio, disueltos en 70 ml de agua, hasta decoloración. El producto de reacción separado es filtrado con succión,
15 lavado con agua y recristalizado en acetonitrilo: 23 g (75% de la teoría).

P. de f.: 136°C.

1,3-dimetil-1-(5-isopentiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea.

20 A partir de bromuro de isoamilo y 2-metilamino-1,3,4-tiadiazolin-5-tiona se obtiene 2-isopentiltio-5-metilamino-1,3,4-tiadiazol de p. de f. 92°C (p. de eb. 0,1 Torr = 187°C), que se hace reaccionar con metilisocianato para formar 1,3-dimetil-1-(5-isopentiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea de p. de f.
25 75°C.

En la siguiente Tabla se especifican otros compuestos de acuerdo con el invento.



	<u>Nombre del compuesto</u>	<u>Constante física</u>
	1,3-dimetil-1-(5-isobutilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	P. de f.: 145°C
5	1,3-dimetil-1-(5-butilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	P. de f.: 94°C
	1,3-dimetil-1-(5-pentilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	P. de f.: 83°C
	1,3-dimetil-1-(5-isopentilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	P. de f.: 91°C
10	1,3-dimetil-1-(5-metilpropilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	P. de f.: 102°C
	1-(5-butiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	P. de f.: 87°C
15	1-(5-etilpentilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	P. de f.: 98°C
	1-(5-etilbutilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	$n_D^{20} = 1,5611$
	1-(5-etilpentilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	$n_D^{20} = 1,5562$
20	1-(5-etilbutilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	P. de f.: 90°C
	1,3-dimetil-1-(5-metilpropilsulfinil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	P. de f.: 175°C
25	1-(5-butiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3,3-trimetil-urea	$n_D^{20} = 1,5726$
	1-(5-pentiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3,3-trimetil-urea	$n_D^{20} = 1,5638$
	1-(5-hexiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3,3-trimetil-urea	$n_D^{20} = 1,5561$
30	1-(5-octiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3,3-trimetil-urea	P. de f.: 54°C
	1-(5-heptiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3,3-trimetil-urea	$n_D^{20} = 1,5475$
35	1-(5-isobutiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3,3-trimetil-urea	$n_D^{20} = 1,5630$
	1-(5-metilpropiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3,3-trimetil-urea	$n_D^{20} = 1,5501$



	<u>Nombre del compuesto</u>	<u>Constante física</u>
	1,3-dimetil-3-(5-(1-metilhexilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	P. de f.: 92°C
5	1,3-dimetil-3-(5-(1-propilbutilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	P. de f.: 90-92°C
	1-(5-(1-etilpropilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	P. de f.: 158°C
	1-(5-(1-etilpropilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	P. de f.: 129°C
10	1,3-dimetil-3-(5-(2-butenil)-tio)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	P. de f.: 129°C

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento constituyen sustancias incoloras e inodoras, oleosas o cristalinas, que sólo son algo solubles en agua, pero son bien solubles en disolventes orgánicos, tales como acetona, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, dimetilformamida, 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 un invernadero las plantas especificadas son tratadas según el procedimiento de antes del brote con los agentes en una cantidad empleada de 1 kg de sustancia activa/hectárea. Los agentes fueron rociados uniformemente para este fin sobre la tierra, en forma de suspensiones acuosas con 500 litros de agua/hectárea. Los resultados obtenidos 3 semanas después del tratamiento recopilados en la siguiente Tabla, muestran que los agentes de acuerdo con el invento, al mismo tiempo que poseen un buen efecto contra las malas hierbas, eran compatibles para las plantas de cultivo especificadas, A diferencia de ello los agentes comparativos dañaron a los cultivos.



31

Agente de acuerdo con el invento.	Sinapis sp.	Algodón	Tomate	Guisantes	Haba de soja	Cacahuete	Arroz	Maíz	Patatas	Cebada	Trigo	Sorgo de siembra	Chenopodia sp.
1,3-dimetil-1-(5-isobutilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	-	-	-	-	10	-	10	10	-	-	-	0
1,3-dimetil-1-(5-isopentilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	-	-	10	-	10	-	10	10	-	-	-	0
1,3-dimetil-1-(5-butilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	-	-	-	-	-	8	10	10	-	7	-	1
1,3-dimetil-1-(5-pentilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	-	-	8	-	10	8	9	10	-	-	-	2
1,3-dimetil-1-(5-isobutilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	10	-	-	-	10	-	10	-	-	-	-	0
1,3-dimetil-1-(5-isopentilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	-	10	-	-	-	10	9	-	-	-	-	0
1,3,3-trimetil-1-(isobutiltio)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	0	-	-	-	10	10	10	10	8	8	10	0
1,3-dimetil-1-(5-isobutiltio)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	10	0



31

Agente de acuerdo con el invento	Sinapis sp.	Algodón	Tomate	Guisantes	Haba de soja	Cacahuete	Arroz	Maíz	Patatas	Cebada	Trigo	Sorgo de siembra	Chenopodia sp.
1,3-dimetil-1-(5-isopentiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	-	-	9	-	-	-	9	10	-	-	10	1
1-(5-butiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	0	-	-	-	-	-	-	9	10	-	-	10	0
1,3-dimetil-1-(5-metilpropilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	0
1,3-dimetil-1-(5-metilpropilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	0
1-(5-etilpentilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	0	10	10	8	10	10	10	10	10	8	8	10	-
1,3,3-trimetil-1-(5-(1-metilpropiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	-	-	-	-	10	10	10	10	-	-	10	0



31

Agente de acuerdo con el invento

Chenopodia sp.
Sinapis sp.
Algodón
Tomate
Guisantes
Haba de soja
Cacahuete
Arroz
Maíz
Patatas
Cebada
Trigo
Sorgo de siembra

1-(5-etilbutilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	0	0	-	-	9	10	10	9	10	10	-	-	10
1-(5-etilpentilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	3	0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1-(5-etilbutilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	-	0	-	-	-	-	-	-	8	10	-	-	8
No tratado	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

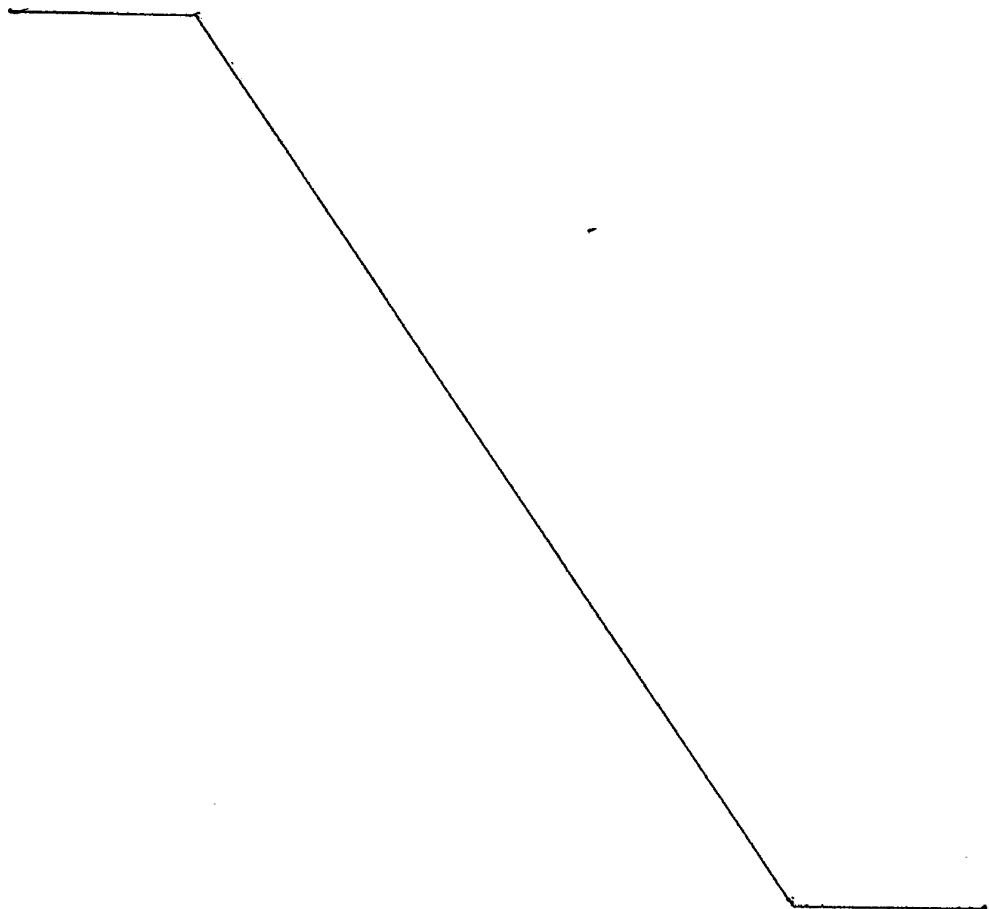
Agente comparativo

1,3-dimetil-1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2
1-(5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	0	0	0	0	-	0	5	6	4	4	0	2	2	2



EJEMPLO 2.

5 En un ensayo en invernadero las especies de plantas -
abajo especificadas fueron tratadas con los agentes según el pro-
cedimiento de después del brote en las cantidades empleadas que
se indican. Para este fin los agentes fueron rociados uniforme-
mente sobre las plantas en forma de suspensiones acuosas con 500
litros de agua/hectárea. Los resultados logrados 3 semanas des-
pués del tratamiento muestran que los agentes de acuerdo con el
invento incluso en cantidad de 8 kg de sustancia activa/hectárea
10 no dañaban a las patatas, mientras que eran destruidas totalmen-
te las malas hierbas ya con 3 kg de sustancia activa/hectárea. A
diferencia de ello, los agentes comparativos ya provocaron daños
en los cultivos con 3 kg de sustancia activa/hectárea.



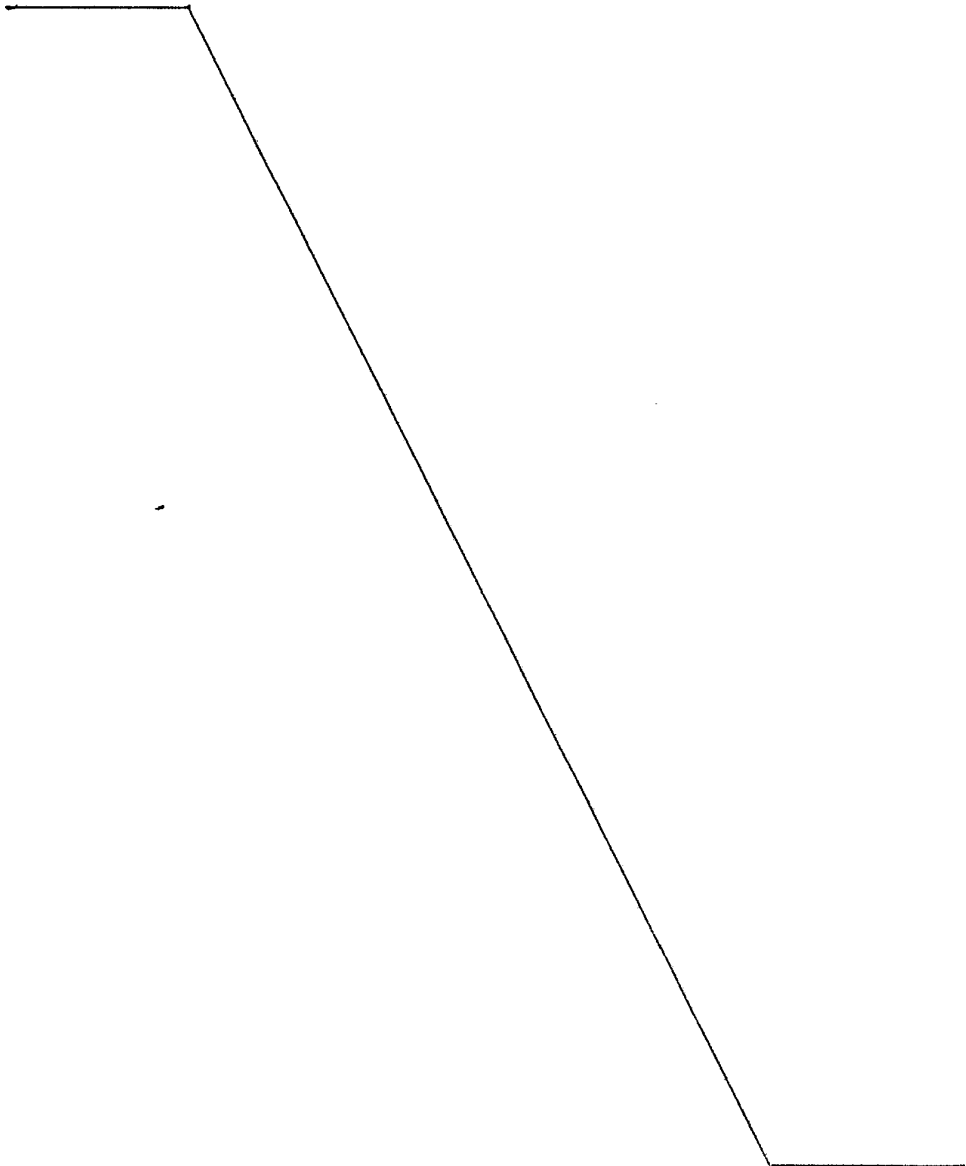


Agente de acuerdo con el invento	Cantidad a emplear, kg de sustancia activa/hectárea	Cacahuete	Patatas	Stellaria media	Senecio vulgaris	Matricaria chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amarantus retroflexus	Galium aparine	Chrysanthemum segetum	Ipomea purpurea	Polygonum lapathifolium	Echinochloa crus galli	Setaria italica	Digitaria sanguinalis	Setaria faberi	Poa annua	Alopecurus myosuroides
1-(5-(1-etil-propilsulfonyl)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	3	9	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-(5-(1-etil-propilsulfonyl)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetil-urea	3	9	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	4
1,3-dimetil-3-(5-(2-butenil)-tio)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	3	9	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	-	0	0
1-(5-butiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3,3-trimetil-urea	3	-	10	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	4	-	-	0
1-(5-pentiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3,3-trimetil-urea	3	-	10	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	4	-	-	2
1-(5-hexiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3,3-trimetil-urea	3	-	10	0	0	0	0	0	0	-	2	0	0	1	0	4	-	-	-
1-(5-octiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3,3-trimetil-urea	3	9	10	4	1	3	0	3	3	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-



EJEMPLO 3

5 En el invernadero las plantas especificadas fueron tra-
tadas después del brote con los agentes de acuerdo con el inven-
to en una cantidad empleada de 1 kg de sustancia activa/hectárea.
Para este fin los agentes fueron rociados uniformemente sobre las
plantas en forma de suspensiones acuosas con 500 litros de agua/
hectárea. Tal como se puede ver en la Tabla, se logró con los --
agentes de acuerdo con el invento una selectividad mejor que con
los agentes comparativos.





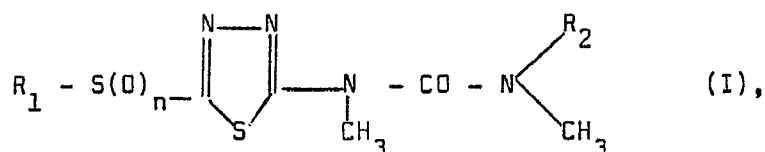
Agente de acuerdo con el invento	Cebada	Trigo	Sorgo de siembra	Maiz	Guisantes	Arroz	Cacahueta	Patatas	Poa annua	Setaria italica	Polygonum lapathifolium	Ipomea purpurea	Chrysanthemum segetum	Galium aparine	Stellaria media	Matricaria chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amaranthus retroflexus	Sinapis sp.	Senecio vulgaris
1,3-dimetil-1-(5-isobutilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	-	-	-	8	-	10	10	10	1	1	0	0	1	1	0	1	0	1	0	0	0
1,3-dimetil-1-(5-isopentilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	9	9	-	-	-	9	10	10	-	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0
1,3-dimetil-1-(5-butilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	-	-	-	10	-	-	10	10	-	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0
1,3-dimetil-1-(5-pentilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	-	-	-	10	-	-	10	10	-	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
1,3-dimetil-1-(5-isobutilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	-	-	-	-	-	-	10	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3-dimetil-1-(5-isopentilsulfonil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	-	-	-	9	-	9	10	10	-	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3,3-trimetil-1-(5-isobutiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	-	-	8	10	-	10	10	10	0	0	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0
1,3-dimetil-1-(5-isobutiltio-1,3,4-tiadiazol-2-il)-urea	-	-	8	-	-	-	10	10	0	0	0	0	0	2	0	0	2	0	0	0	0



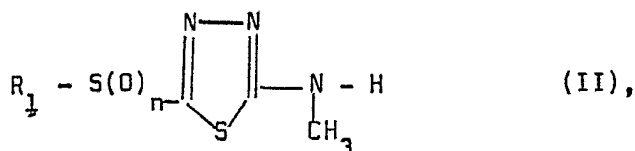
== N O T A ==

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la preparación de 1,3,4-tiadiazol-2-il-ureas herbicidas de la fórmula general



5 en la que R_1 representa un radical hidrocarbonado alifático con 4 a 8 átomos de carbono; R_2 representa hidrógeno o - en el caso en que n sea = 0, representa metilo; y n representa los números 0, 1 ó 2, caracterizado porque compuestos de la fórmula general

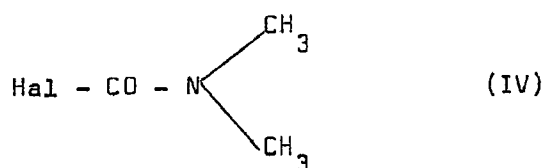


10 a) si R_2 significa hidrógeno, se hacen reaccionar con metiliso cianato de la fórmula



disuelto en un disolvente orgánico, o si R_2 significa metilo, b) se hace reaccionar con halogenuros de carbamoilo de la fórmula general

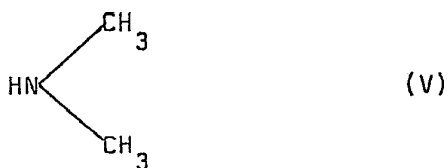
15



A handwritten signature or set of initials in the bottom left corner of the page, appearing to be 'SR' or similar.



5 en presencia de agentes fijadores de ácidos, disueltos en disolventes inertes; o c) se hace reaccionar con halogenuros de ésteres de ácido carbónico, preferiblemente cloruro de éster fenílico de ácido carbónico o cloruro de éster S-fenilo de ácido tiocarbónico o con fosgeno en presencia de un agente fijador de ácidos, disueltos en disolventes inertes, y después de ello se hace reaccionar el producto de la reacción con dimetilamina de la fórmula



10 y los productos del procedimiento obtenidos se tratan eventualmente con agentes oxidantes, preferiblemente hidroperóxidos orgánicos, per-ácidos o agentes oxidantes inorgánicos en disolventes, teniendo R_1 y n los significados antedichos y representando Hall un átomo de halógeno.

15 2.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1,3,4-TIADIAZOL-2-IL-UREAS HERBICIDAS.

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

Madrid, 31 JUL 1974

CARLOS FERNANDEZ CADELAS
P.P.