



ESPAÑA

⑩ ES ⑪ 485650 ⑩ A1  
 ⑫ FECHA DE PRESENTACION

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

**PATENTE DE INVENCION**

**CADUCADO**

⑥⑥ PRIORIDADES: ⑥⑦ NUMERO                      ⑥⑧ FECHA                      ⑥⑨ PAIS  P 28 48 330.9                      3 noviembre 1978                      ALEMANIA		
⑥⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑥① CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D 285/06 // A01N 5/00	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
⑥④ TITULO DE LA INVENCION  "Procedimiento para la preparación de 1,2,3-tiadiazol-5-il-ureas"		
⑥⑤ SOLICITANTE (S)  Schering Aktiengesellschaft		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE  1 Berlin 65, Müllerstrasse 170-178 y 4619 Bergkamen, Waldstrasse 14, (Alemania)		
⑥⑦ INVENTOR (ES)  Dr. Hans-Rudolf Krüger		
⑥⑧ TITULAR (ES)		
⑥⑨ REPRESENTANTE  Carlos Fernandez Candelas		

El invento concierne a un nuevo procedimiento para la preparación de 1,2,3-tiadiazol-5-il-ureas, que a causa de su efecto herbicida y regulador del crecimiento de plantas, encuentran utilización como agentes protectores de plantas.

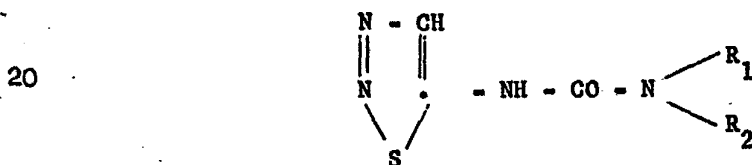
5 Ya se conocen procedimientos para la preparación de ureas del tipo designado (DE-OS 221 46 32, DE-OS 263 69 94). No obstante, todos estos procedimientos tienen la gran desventaja de que utilizan como material de partida 5-amino-1,2,3-tiadiazol, una substancia que no es asequible con facilidad y además de ello no es totalmente inocua.

10

Es misión del presente invento crear un procedimiento que permita una preparación sin problemas con gran rendimiento y con sólo pocas etapas de 1,2,3-tiadiazol-5-il-ureas, y que sea apropiado para una preparación a escala técnica de esta clase de substancias sin el aislamiento en forma de substancias de eventuales etapas intermedias perjudiciales en cuanto a técnica de seguridad.

15

Esta misión es resuelta de acuerdo con el invento mediante un procedimiento para la preparación de 1,2,3-tiadiazol-5-il-ureas de la fórmula general

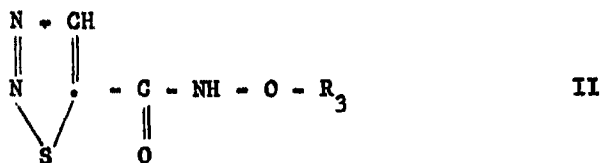


en la que

R<sub>1</sub> representa hidrógeno o alcoholo interrumpido eventualmente una o varias veces por átomos de oxígeno o de azufre;

5 R<sub>2</sub> representa un alcoholo eventualmente interrumpido una o varias veces por átomos de oxígeno o de azufre, un radical hidrocarbonado cicloalifático eventualmente substituido una o varias veces con alcoholo, un radical hidrocarbonado aromático eventualmente substituido una o varias veces con alcoholo y/o con halógeno y/o con alcoholo y/o con alcoxi y/o con trifluorometilo y/o con el grupo nitro, 10 un radical hidrocarbonado heterocíclico eventualmente substituido, que contiene por lo menos un átomo de nitrógeno, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> en común con el átomo de nitrógeno el grupo morfolino, piperidino o piperolidino, y que está caracterizado porque se hace reaccionar un derivado de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico de la fórmula

15

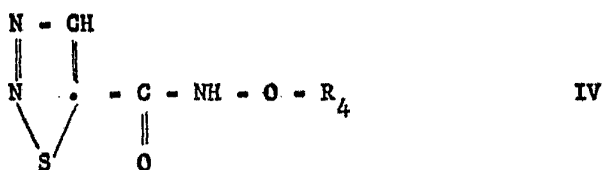


con halogenuros de ácidos de la fórmula general

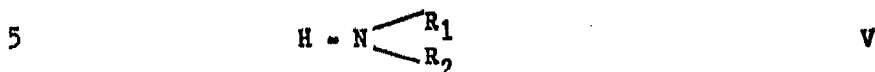


disueltos en un disolvente orgánico inerte, en presencia de agentes -

fijadores de ácidos, para formar el derivado acilado de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico de la fórmula general



y éste se hace reaccionar con una amina de la fórmula general



10 y se aísla de modo en sí conocido el producto de reacción, teniendo R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> los significados arriba indicados, representando R<sub>3</sub> hidrógeno o un equivalente de metal monovalente, preferiblemente un átomo de sodio, potasio o litio, representando R<sub>4</sub> un radical alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilo eventualmente sustituido, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilo, un radical benzofilo eventualmente sustituido, así como un radical aril-sulfonilo o alcohol-sulfonilo eventualmente sustituido, y representando X un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro.

15 Entre los radicales designados en la fórmula general I han de entenderse en especial aquéllos en los que R<sub>1</sub> significa hidrógeno o alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo, R<sub>2</sub> significa alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo, cicloalcohol C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, por ejemplo ciclopentilo o

ciclohexilo, metil-cicloalcoholo  $C_5-C_8$ , por ejemplo metilciclohexilo, fenilo, halogenofenilo, por ejemplo 4-clorofenilo, alcohol  $C_1-C_4$ -fenilo, por ejemplo 4-metilfenilo, alcoxi  $C_1-C_4$ -fenilo por ejemplo 4-metoxifenilo, nitrofenilo, trifluorometilfenilo, piridilo o pirimidilo.

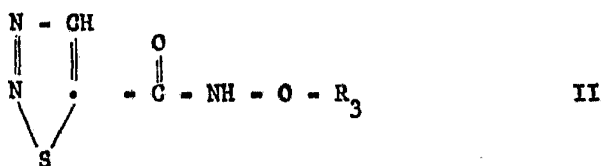
5           Entre los radicales designados con  $R_4$  se han de entender, -  
por ejemplo como radicales alcohol  $C_1-C_4$ -carbonilo, acetilo, propionilo, butirilo, isobutirilo, valerilo, isovalerilo o pivaloilo, como radicales alcohol  $C_1-C_4$ -carbonilo, cloroacetilo, dicloroacetilo, tricloroacetilo, metoxiacetilo, 2-cloropropionilo, 3-cloropropionilo, 4-clorobutirilo, bromoacetilo, 2-bromopropionilo o 3-bromopropionilo, como radicales alcoxi  $C_1-C_4$ -carbonilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, butoxicarbonilo, ter-butoxicarbonilo, isobutoxicarbonilo o sec-butoxicarbonilo, como radical benzofilo eventualmente substituido, benzofilo, 4-clorobenzofilo, 3-clorobenzofilo, 10   2-clorobenzofilo, 4-metoxibenzofilo, 3-metoxibenzofilo, 2-metoxibenzofilo, 15   4-metilbenzofilo, 3-metilbenzofilo, 2-metilbenzofilo o como radical arilsulfonilo o alcoholisulfonilo eventualmente substituido, fenilsulfonilo, 4-tolilsulfonilo, 4-bromofenilsulfonilo, 4-clorofenilsulfonilo, n-naftil-2-sulfonilo, 4-nitrofenilsulfonilo, 2-nitrofenilsulfonilo, 4-20   -fluorofenilsulfonilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo o bencilsulfonilo.

Formas especiales de realizaci3n del procedimiento conforme al invento consisten en que la reacci3n se lleva a cabo a temperaturas de -20°C hasta 100°C, preferiblemente a temperaturas de 0°C hasta

5020, en que se hacen reaccionar cantidades equimolares del derivado de ácido hidroxámico de la fórmula general II, del halogenuro de ácido de la fórmula general III así como de la amina de la fórmula general V, en que la reacción del derivado acilado de ácido hidroxámico de la fórmula general IV con la amina de la fórmula general V se efectúa en una sola etapa, en que la reacción del ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico de la fórmula general II con el halogenuro de ácido de la fórmula general III y con la amina de la fórmula general V se efectúa en una sola etapa, y en que se utiliza ácido 1,2,3-tiadiazol-5-hidroxámico de la fórmula general II, que ha sido preparado según procedimientos en sí conocidos y no ha sido aislado de las mezclas de reacción obtenidas, con lo cual se hace posible también un modo de procedimiento continuo.

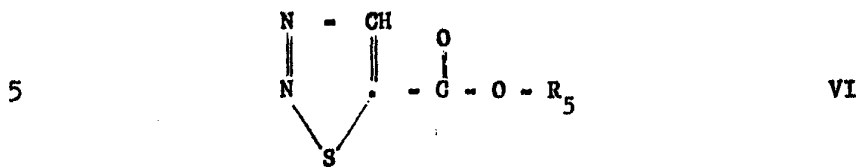
La preparación del ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico necesaria para la degradación del ácido carboxílico es conocida de la bibliografía, al igual que la preparación del cloruro de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico y del éster atílico de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico.

El ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico no conocido hasta ahora, así como sus sales de la fórmula general II



puedan ser preparados según los siguientes procedimientos ya conocidos, en sí,

a) haciendo reaccionar ésteres de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico de la fórmula general



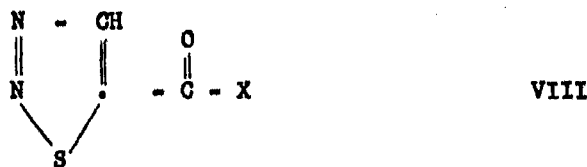
con hidroxilamina de la fórmula



eventualmente en presencia de bases inorgánicas, tales como óxidos, hidróxidos o carbonatos y alcoholatos de los metales alcalinos y alcalino-térreos, eventualmente disueltos en disolventes orgánicos polares, o

10

b) haciendo reaccionar halogenuros de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico de la fórmula general



con hidroxilamina de la fórmula



VII

5 disueltos en disolventes inertes, en presencia de agentes fijadores de ácidos, representando  $R_5$  un radical alcoholo  $C_1-C_6$  y teniendo  $R_3$  y X los significados arriba expuestos.

El procedimiento de acuerdo con el invento se sirve por lo tanto de substancias de partida fácilmente asequibles y posibilita una preparación técnicamente sencilla y no peligrosa de los productos de procedimiento deseados.

10 En este caso constituye una gran ventaja técnica el hecho de que ni el derivado acilado de ácido carbohidroxámico IV ni el 1,2,3-tiadiazol-5-il-isocianato formado en la degradación de Lossen, necesitan ser aislados desde las mezclas de reacción para su preparación. En lugar de ello, en un procedimiento sin aislamiento de los productos in-  
15 termedios, se puede hacer reaccionar directamente el derivado de ácido carbohidroxámico II con el halogenuro de ácido III y con la amina V en presencia de captadores de ácidos.

20 Es ventajoso asimismo el hecho de que también se puede utilizar el ácido carbohidroxámico o sus sales II al igual que su solución bruta.

Es especialmente sorprendente el hecho de que en este tipo de conducción de la reacción expuesta en la parte experimental resulta

el producto deseado del procedimiento y no la amida del ácido utilizada para la acilación del ácido carbohidroxámico, como se hubiera podido esperar.

5 Además de ello, los rendimientos son sorprendentemente muy elevados.

La reacción del ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico de la fórmula II, preferiblemente en forma del producto bruto, para formar la 1,2,3-tiadiazol-5-ilurea de la fórmula I se basa en una degradación de Lossen a través de la etapa del ácido carbohidroxámico acilado de la fórmula IV, que en general no necesita ser aislado, así como a través de la etapa del 1,2,3-tiadiazol-5-ilisocianato, que tampoco necesita ser aislado por separado en general, sino que sólo se forma in situ e inmediatamente reacciona de modo adicional con la amida de la fórmula V.

15 La reacción se efectúa a temperaturas entre -20°C y 100°C, preferiblemente entre 0°C y 50°C. La realización del procedimiento -- conforme al invento puede efectuarse, por ejemplo, mezclando la solución bruta del ácido hidroxámico en mezcla con la cantidad equimolar del halogenuro de ácido en un disolvente inerte con una mezcla de la cantidad equimolar de amina y de captador de ácidos en un disolvente inerte, haciendo reaccionar la mezcla de ácido hidroxámico/halogenuro de ácido primeramente con el captador de ácidos, y sólo luego con la amina, haciendo reaccionar primero una mezcla de ácido hidroxámico/-  
20 /captador de ácidos con el halogenuro de ácido y sólo a continuación

con la amina, o también añadiendo el halogenuro de ácido a una mezcla de ácido hidroxámico, captador de ácidos y amina.

En el caso de utilizarse sales de ácido hidroxámico se renuncia a la utilización de captadores de ácidos.

5            Como disolventes o agentes de suspensión inertes frente a -  
los reaccionantes se mencionarán los siguientes: hidrocarburos alifá-  
ticos y aromáticos tales como ciclohexano, heptano, ligroína, benceno,  
clorobenceno, tolueno y xileno, éteres tales como dietiléter, dioxano,  
tetrahidrofurano y diisopropiléter, ésteres tales como acetato de etil  
10 lo y malonato de etilo, cetonas tales como acetona, metilisobutilcato  
na, isoforona y ciclohexanona, hidrocarburos halogenados tales como -  
cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono, amidas de  
ácidos carboxílicos tales como dimetilformamida, sulfóxidos tales como  
dimetilsulfóxido.

15            Como aceptadores de ácidos son apropiadas bases orgánicas,  
tales como por ejemplo trietilamina, N,N-dimetilanilina y bases de pi  
ridina, o bases inorgánicas, tales como óxidos, hidróxidos y carbona-  
tos de metales alcalino-térreos y alcalinos. Bases líquidas tales co-  
mo piridina pueden ser empleadas al mismo tiempo como disolventes.

20            Después de haberse efectuado la reacción, la mezcla de reac  
ción es tratada de modo en sí conocido, por ejemplo separando por fil  
tración las sales inorgánicas y a continuación separando por destila-  
ción el disolvente empleado a presión normal o reducida, mediante pre  
cipitación con agua o en la mayor parte de los casos mediante mera se

paración por filtración de los deseados productos de reacción y subsi  
guiente separación por lavado con agua de las sales inorgánicas.

De este modo se obtienen 1,2,3-tiadiazol-5-ilureas en forma  
sobresalientemente pura y con rendimientos muy buenos, y para su uti-  
5 lización ulterior no se necesitan subsiguientes operaciones de purifi-  
cación.

En este caso se suprimen ventajosamente los problemas de se-  
paración que aparecen, por ejemplo, en el caso de la reacción de 5-  
-amino-1,2,3-tiadiazol con isocianatos en forma de las ureas simétric-  
10 cas que resultan como productos secundarios.

Los siguientes ejemplos explican la realización del procedi-  
miento conforme al invento.

#### EJEMPLO 1

Preparación de 1-fenil-3-(1,2,3-tiadiazol-5-il)-urea a partir de ácido  
15 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico

En un matraz de fondo redondo de 500 litros de tres bocas,  
provisto de agitador, termómetro y tubo de secado se suspenden 14,5 g  
(0,1 moles) de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico en 200 ml de  
20 tetrahidrofurano, y se mezclan a 42°C con 19,0 g (0,1 moles) de cloru-  
ro de ácido para-toluenosulfónico, disueltos en 50 ml de tetrahidrofuru-  
rano.

A ello se añade gota a gota en el espacio de 10 minutos una  
mezcla de 27,8 ml (0,2 moles) de trietilamina y 9,1 ml (0,1 moles) de

anilina en 50 ml de tetrahydrofurano. La temperatura interna es mantenida entre 3 y 6°C. Se forma una mezcla de reacción de color amarillo claro. Se agita durante una hora a 5°C y durante una hora a temperatura ambiente; de este modo la temperatura interna sube brevemente a --  
5 28°C. Después de reposar durante la noche se concentra ampliamente -- por evaporación en vacío a 40°C.; el residuo es mezclado con 800 ml de hielo/agua; después de breve trituración se obtienen cristales casi blancos, que son filtrados con succión, lavados con agua y secados en vacío a temperatura ambiente hasta peso constante.

10 Rendimiento : 14,9 g = 67,7% de la teoría.  
Punto de fusión (p.f.) : 208-210°C ( con descomposición).  
OD (cromatografía en capa delgada) : eluyente = acetato de etilo, valor  $R_f$  : 0,25.

#### EJEMPLO 2

15 Preparación de 1-fenil-3-(1,2,3-tiadiazol-5-il)-urea a partir de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico

En un matraz de fondo redondo de 100 ml con tres bocas provisto de agitador, termómetro y tubo de secado se suspenden 1,45 g (0,01 moles) de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico en 20 ml de  
20 tetrahydrofurano y luego se mezclan con una mezcla de 2,8 ml (0,02 moles) de trietilamina y 0,91 ml (0,01 moles) de anilina. A ello se añade de gota a gota en el espacio de 10 minutos a 5°C una solución de 1,9 g

(0,01 moles) de cloruro de ácido paratoluenosulfónico en 5 ml de tetrahidrofurano. Se agita posteriormente durante una hora a 52°C y durante una hora a temperatura ambiente; de este modo la temperatura interna sube brevemente a 27°C. Después de reposar durante la noche se concentra ampliamente por evaporación en vacío a 40°C.; el residuo es mezclado con 80 ml de hielo/agua; los cristales son filtrados con succión, lavados posteriormente con agua y secados en vacío a temperatura ambiente hasta peso constante.

Rendimiento: 1,5 g = 68,1 % de la teoría.

P.f. : 208-210°C (con descomposición).

Los siguientes ejemplos explican la preparación de los productos de partida:

### EJEMPLO 3

#### Preparación de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico

En un matraz de fondo redondo de 250 ml de tres bocas provisto con agitador, termómetro y refrigerante de reflujo y tubo de secado se disuelven ampliamente 15,65 g (0,225 moles) de clorhidrato de hidróxilamina pulverizado en 90 ml de metanol y se mezclan a 20°C con una solución metanólica de hidróxido de potasio, preparada a partir de 14,0 g (aproximadamente 0,225 moles) de polvo de hidróxido de potasio (aproximadamente al 90%) y 60 ml de metanol. Se sigue agitando a temperatura ambiente durante 30 minutos, luego se filtra con succión

del cloruro de potasio precipitado y el filtrado se mezcla en un sistema de aparatos tal como arriba se describe con 23,8 g (0,15 moles) de éster etílico de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico a temperatura ambiente. La solución de reacción se colorea inmediatamente de amarillo. Después de reposar durante dos días a temperatura ambiente se --  
5 concentra ampliamente por evaporación en vacío a 40°C; el residuo formado amarillo es triturado con 100 ml de acetonitrilo hasta la total recristalización, y luego es filtrado con succión, lavado con aproximadamente 20 ml de acetonitrilo y secado en vacío a temperatura ambiente hasta peso constante. Se obtiene un cristalizado débilmente --  
10 amarillo.

Rendimiento: 20,0 g = 91,8 % de la teoría,

P.f. : 109-111°C (con descomposición).

OH : agente eluyente = acetato de etilo, valor  $R_f$  : 0,36

15 Muestra recristalizada en acetonitrilo

p. f. : 134°C (con descomposición).

#### EJEMPLO 4

Preparación de sal potásica de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico

---

20

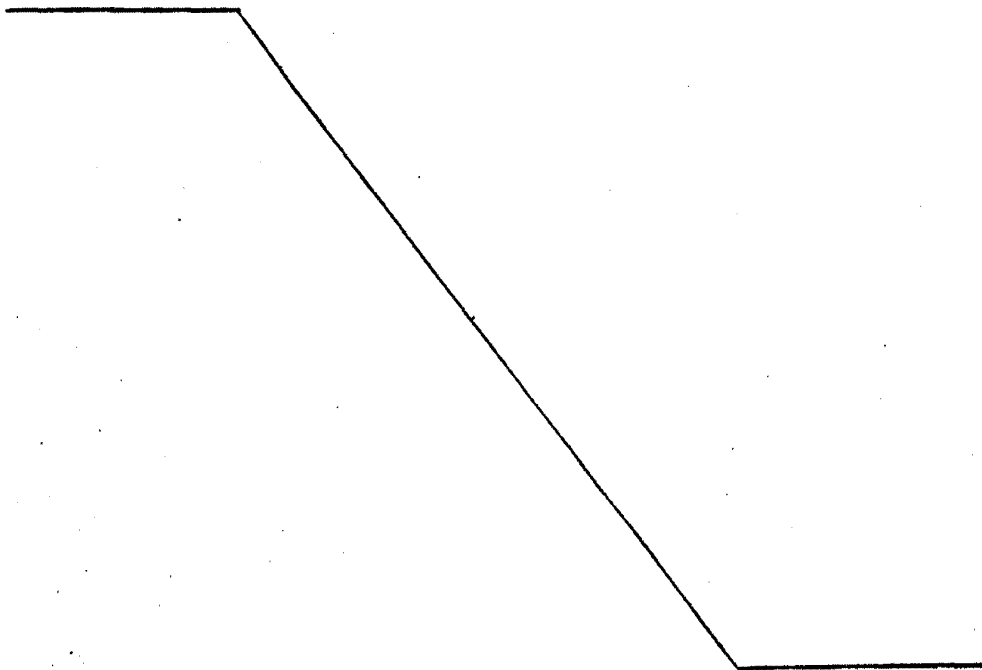
En un matraz de tres bocas provisto de agitador, termómetro y tubo de secado se suspenden 13,9 g (0,2 moles) de clorhidrato de hidroxilamina en 100 ml de metanol y se mezclan a 15 hasta 20°C con una

solución de 19,6 g (0,35 moles) de hidróxido de potasio en 50 ml de metanol. Se sigue agitando durante una hora a temperatura ambiente, se filtra con succión el cloruro de potasio precipitado y se mezcla el filtrado a temperatura ambiente con 23,8 g (0,15 moles) de éster etílico de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico. Después de reposar durante tres días a temperatura ambiente se filtran con succión los cristales amarillos precipitados, se lavan con un poco de isopropanol y se secan en vacío a temperatura ambiente.

Rendimiento: 22,3 % = 81,4 % de la teoría

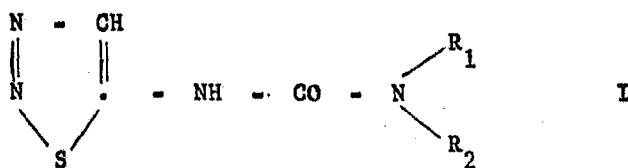
10 P.f. : 215°C (con descomposición).

Los productos del procedimiento, preparados conforme al invento, pueden hallar utilización por ejemplo como reguladores del crecimiento de plantas y como agentes exfoliadores.



REIVINDICACIONES

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



5 en la que

R<sub>1</sub> representa hidrógeno o alcoholo eventualmente interrumpido una o varias veces por átomos de oxígeno o de azufre,

R<sub>2</sub> representa un alcoholo eventualmente interrumpido una o varias veces por átomos de oxígeno o de azufre, un radical hidrocarbonado ciclo-

10 lífático eventualmente substituído una o varias veces con alcoholo, -

un radical hidrocarbonado aromático eventualmente substituído una o

varias veces con alcoholo y/o con halógeno y/o con alcoholitio y/o con

alcoxi y/o con trifluorometilo y/o con el grupo nitro, un radical hi-

drocarbonado heterocíclico eventualmente substituído que contiene por

15 lo menos un átomo de nitrógeno, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> en común con el átomo de ni-

trógeno representan el grupo morfolino, piperidino o pirrolidino, ca-

racterizado porque se hace reaccionar un derivado de ácido 1,2,3-tia-

diazol-5-carbohidroxámico de la fórmula



5 die, potasio o litio, representando  $R_4$  un radical alcohol  $C_1-C_4$ -carb<sub>o</sub>nilo eventualmente substituido, un radical alcoxi  $C_1-C_4$ -carbonilo, un radical benzofilo eventualmente substituido así como un radical aril-sulfonilo o alcohilsulfonilo eventualmente substituido y X representa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas de -20°C hasta -100°C, preferiblemente a temperaturas de 0°C hasta 50°C.

10 3a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque se hacen reaccionar cantidades equimolares del derivado de ácido hidroxámico o sus sales de la fórmula general II, del halogenuro de ácido de la fórmula general III, así como de la amina de la fórmula general V.

15 4a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque la reacción del derivado acilado de ácido hidroxámico de la fórmula general IV con la amina de la fórmula general V se efectúa en una sola etapa.

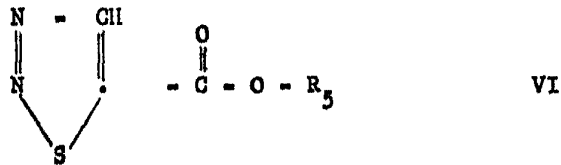
20 5a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque la reacción del ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico de la fórmula II con el halogenuro de ácido de la fórmula III y con la amina de la fórmula V se efectúa en una sola etapa.

6a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque se utiliza ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico de la fórmula II, que ha sido preparado según procedimientos en sí conoci-

dos, y no ha sido aislado desde las mezclas de reacción obtenidas.

7a.- Procedimiento según la reivindicación 6a, caracterizado porque se prepara ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carbohidroxámico de la fórmula general II,

- 5 a) haciendo reaccionar ésteres de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico de la fórmula general

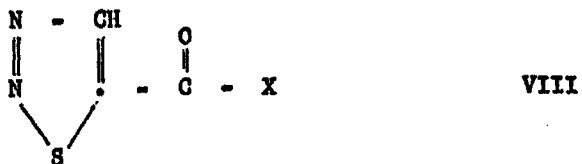


con hidroxilamina de la fórmula



- 10 eventualmente en presencia de bases inorgánicas, disueltos eventualmente en disolventes orgánicos polares, o

- b) se hacen reaccionar halogenuros de ácido 1,2,3-tiadiazol-5-carboxílico de la fórmula general



con hidroxilamina de la fórmula



VII

5 disueltos en disolventes inertes en presencia de agentes fijadores de ácidos, representando  $R_5$  un radical alcoholo  $C_1-C_6$  y teniendo  $R_3$  y X los significados arriba indicados.

8a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, en donde  $R_1$  significa hidrógeno o alcoholo  $C_1-C_4$ ,  $R_2$  significa alcoholo  $C_1-C_4$ , cicloalcoholo  $C_5-C_8$ , metil-cicloalcoholo  $C_5-C_8$ , fenilo, halogenofenilo, alcohol  $C_1-C_4$ -fenilo, alcoxi  $C_1-C_4$ -fenilo, nitrofenilo, trifluorometilfenilo, piridilo o pirimidilo.

9a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, en donde  $R_4$  significa alcohol  $C_1-C_4$ -carbonilo, cloroacetilo, dicloroacetilo, tricloroacetilo, metoxiacetilo, 2-cloropropionilo, 3-cloropropionilo, 4-clorobutirilo, bromoacetilo, 2-bromopropionilo o 3-bromopropionilo, alcoxi  $C_1-C_4$ -carbonilo, benzoilo, 4-clorobenzoilo, 3-clorobenzoilo, 2-clorobenzoilo, 4-metoxibenzoilo, 3-metoxibenzoilo, 2-metoxibenzoilo, 4-metilbenzoilo, 3-metilbenzoilo, 2-metilbenzoilo, fenilsulfonilo, 4-tolilsulfonilo, 4-bromofenilsulfonilo, 4-clorofenilsulfonilo, 2-nitrofenilsulfonilo, 4-fluorofenilsulfonilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo o bencilsulfonilo.

10a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1,2,3-TIADIAZOL-5-IL-UREAS".

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

Madrid, 2 NOV. 1979

CARLOS FERNANDEZ BANDELA  
P P

