



**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM**

⑤1) Int. Cl.³: A 01 N 47/36
C 07 D 417/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

11

619 114

②1 Gesuchsnummer: 10790/76

⑦³ Inhaber:
Eli Lilly and Company, Indianapolis/IN (US)

② Anmeldungsdatum: 25.08.1976

⑩ Priorität(en): 25.08.1975 US 607850

⑦2 Erfinder:
Tony Cebalo, Indianapolis/IN (US)

②4 Patent erteilt: 15.09.1980

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤4 Herbicides Mittel.

57) Das herbicide Mittel enthält als aktive Komponente ein neues 1,3,4-Thiadiazol der Formel:

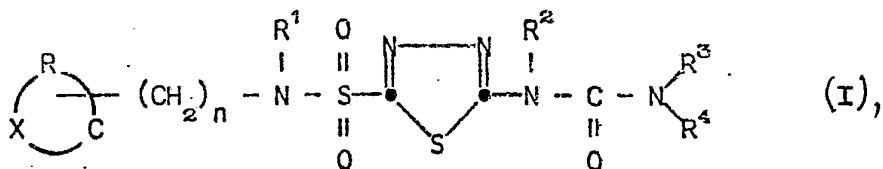


worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind.

Das herbicide Mittel kann als Vor- und Nachlaufherbicid verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Herbicides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es einen neuen 1,3,4-Thiadiazol-2-ylharnstoff der Formel



worin

R zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das es gebunden ist, 1,1,4-Butantriyl, 1,1,5-Pantantriyl, 1,2,4-Butantriyl, 1,2,5-Pantantriyl, 1,3-Butadien-1,1,4-triyl, 1,3-Butadien-1,2,4-triyl, 3-Buten-1,1,4-triyl, 1-Buten-1,1,4-triyl, 1,3-Pentadien-1,1,5-triyl, 1,3-Pentadien-1,1-diy1-5-yilden, 1,3-Pentadien-1,2-diy1-5-yilden, 2,4-Pentadien-1,1,5-triyl, 2,4-Pentadien-1,2,5-triyl, 1-Penten-1,1,5-triyl, 2-Penten-1,1,5-triyl, 3-Penten-1,1,5-triyl, 4-Penten-1,1,5-triyl, 1-Penten-1,2,5-triyl, 2-Penten-1,2,5-triyl, 3-Penten-1,2,5-triyl oder 4-Penten-1,2,5-triyl bildet,

X Sauerstoff, Schwefel, $\geqslant \text{NH}$ oder $\geqslant \text{N}$ bedeutet,
n für 0 oder 1 steht,

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeutet,
R² und R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl darstellen und

R⁴ für C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy steht,
als wirksame Komponente enthält.

2. Herbicides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine der folgenden Verbindungen als wirksame Komponente enthält:

1,3-Dimethyl-1-[5-(N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
1,1,3-Trimethyl-3-[5-(N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff oder
1,3-Dimethyl-1-[5-(N-furfuryl-N-methylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff.

Die Erfindung bezieht sich auf ein herbicides Mittel, das als Wirkstoff einen neuen 1,3,4-Thiadiazol-2-ylharnstoff enthält, der in Stellung 5 des Thiadiazolrings eine Heteroringssulfamoylgruppe aufweist und an den Harnstoffstickstoffen C₁-C₃-Alkyl- oder Alkoxygruppen enthält. Die Heteroringgruppen sind 5- oder 6gliedrige Ringe, die ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein Stickstoffatom aufweisen und gegebenenfalls über eine Methylengruppe an den Sulfamoylstick-

stoff gebunden sein können. Diese Mittel sind wirksame Vor- und Nachauflaufherbicide.

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Agrochemie und stellt ein neues Herbizid zur Verfügung. Herbizide werden jetzt normalerweise bei der Züchtung von praktisch jeder Nutzpflanze oder Zierpflanze verwendet. Es hat sich dabei immer wieder als wichtig erwiesen, dass eine entsprechende Anwendung von Herbiziden zur Eliminierung von Unkräutern für ein maximales Wachsen wesentlich ist. Entsprechend ausgewählte Herbizide befreien die Nutzpflanzen von der Konkurrenz der Unkräuter hinsichtlich verfügbarem Wasser, Nährstoffen und Sonnenlicht. Herbizide führen bei entsprechender Anwendung zu Vorteilen im absoluten Ertrag und zu wirtschaftlichen Vorteilen, die die Kosten der Chemikalien bei weitem wettmachen.

Die Gruppe der 1,3,4-Thiadiazol-2-ylharnstoffe ist von der Agoforschung bereits untersucht worden, und es sind auch einige Herbizide daraus hervorgegangen. In GB-PS 1 290 223 werden beispielsweise Thiadiazolharnstoffe beschrieben, die in Stellung 5 des Thiadiazolrings eine Reihe verschiedener Substituenten enthalten, von denen jedoch keiner ein Sulfamoylrest ist.

Aus GB-PS 1 230 432 sind 1,3,4-Thiadiazol-2-ylharnstoffe bekannt, die in Stellung 5 des Thiadiazolrings durch Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Alkylthio substituiert sind.

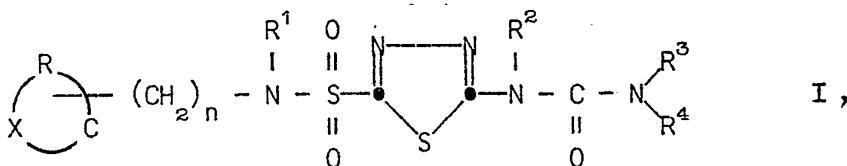
In GB-PS 1 254 468 werden 5-Perfluoralkylthiadiazolylharnstoffe beschrieben.

Aus ZA-PS 69/1559 gehen 1,3,4-Thiadiazolylharnstoffe hervor, die in Stellung 5 acyclische Reste enthalten.

In US-PS 3 726 892 werden verschiedene 5-Sulfamoyl-1,3,4-thiadiazol-2-ylharnstoffe beschrieben, die sich insbesondere als Herbizide verwenden lassen sollen. Es wird darin auch eine 5-Morpholinosulfamoylverbindung beschrieben, für die im einzelnen jedoch keine Wirksamkeit angegeben ist.

Weitere 5-Sulfamoylverbindungen, die am Sulfamoylstickstoff durch verschiedene Kohlenwasserstoffreste substituiert sind, gehen aus GB-PS 1 340 267 und BE-PS 767 177 (Derwent Nr. 74859S) hervor.

Gegenstand der Erfindung ist nun ein herbicides Mittel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es als Wirkstoff einen neuen 1,3,4-Thiadiazol-2-ylharnstoff der Formel I



worin

R zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das es gebunden ist, 1,1,4-Butantriyl, 1,1,5-Pantantriyl, 1,2,4-Butantriyl, 1,2,5-Pantantriyl, 1,3-Butadien-1,1,4-triyl, 1,3-Butadien-1,2,4-triyl, 3-Buten-1,1,4-triyl, 1-Buten-1,1,4-triyl, 1,3-Pentadien-1,1,5-triyl, 1,3-Pentadien-1,1-diy1-5-yilden, 1,3-Pentadien-1,2-diy1-5-yilden, 2,4-Pentadien-1,1,5-triyl, 2,4-Pentadien-1,2,5-triyl, 1-Penten-1,1,5-triyl, 2-Penten-1,1,5-triyl, 3-

Penten-1,1,5-triyl, 4-Penten-1,1,5-triyl, 1-Penten-1,2,5-triyl, 2-Penten-1,2,5-triyl, 3-Penten-1,2,5-triyl oder 4-Penten-1,2,5-triyl bildet,

X Sauerstoff, Schwefel, $\geqslant \text{NH}$ oder $\geqslant \text{N}$ bedeutet,
n für 0 oder 1 steht,

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeutet,
R² und R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl darstellen und

R^4 für C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy steht, enthält.

Eine Methode zur Hemmung des Wachsens von Unkräutern besteht darin, dass man die Unkräuter mit einer herbicid wirksamen Menge eines 1,3,4-Thiadiazol-2-ylharnstoffs der oben angegebenen Formel I, worin R, R₁, R₂, R₃, R₄, X und n die oben genannten Bedeutungen haben, zusammenbringt.

Eine bevorzugte Gruppe von 1,3,4-Thiadiazol-2-ylharnstoffen der Formel I sind diejenigen Verbindungen der obigen Formel, bei denen die Substituenten R¹, R² und R⁴ jeweils Methyl bedeuten, der Substituent R³ Wasserstoff oder Methyl darstellt, n für 1 steht, X Sauerstoff ist und R zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das es gebunden ist, 1,1,4-Butantriyl, 1,3-Butandien-1,1,4-triyl oder 3-Buten-1,1,4-triyl bildet.

In der obigen allgemeinen Formel bezieht sich die Angabe C₁-C₃-Alkyl auf Methyl, Äthyl, n-Propyl oder Isopropyl.

Unter der Angabe C₁-C₃-Alkoxy werden in obiger Formel Methoxy, Äthoxy, n-Propoxy oder Isopropoxy verstanden.

Am Sulfamoylstickstoffatom der Verbindungen befindet sich ein 5- oder 6gliedriger heterocyclischer Ring (Heteroring), der gegebenenfalls über eine Methylenbrücke an das Stickstoffatom gebunden ist. Die Heteroringe, die entweder ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein Stickstoffatom enthalten, sind über das Kohlenstoffatom in Stellung 2 oder 3 des Heterorings gebunden. Die Heteroringe können gesättigt sein oder gegebenenfalls auch eine, zwei oder drei Doppelbindungen enthalten, falls dies von der Wertigkeit her zulässig ist.

Die neuen 1,3,4-Thiadiazol-2-ylharnstoffe der Formel I sind wertvolle Vor- und Nachauflaufherbicide zur Hemmung des Wachsens einer Reihe von Unkräutern.

Einzelbeispiele für Verbindungen aus obiger allgemeiner Formel I sind folgende:

1-Äthyl-3-methoxy-3-methyl-1-[5-[N-methyl-N-(tetrahydro-2-pyranyl)methyl]-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1-[5-[N-(2,3-Dihydro-2-thenyl)-N-methylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-äthyl-3-methyl-1-propylharnstoff,
 1-[5-[N-Äthyl-N-(2-thenyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3,3-dimethyl-1-isopropylharnstoff,
 3-[5-[N-(5,6-Dihydro-2H-pyran-6-yl)-N-methylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-äthyl-3-isopropyl-1-propylharnstoff,
 1-Äthoxy-1-äthyl-3-propyl-3-[5-[N-(2H-pyran-6-yl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1-Äthyl-3-isopropyl-1-[5-[N-methyl-N-(tetrahydrothio-2-pyranyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1-[5-[N-(3,4-Dihydro-2H-thiopyran-5-ylmethyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-diäthyl-3-methylharnstoff,
 1,3-Dimethyl-1-[5-[N-(2-furyl)-N-methylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1,1,3-Trimethyl-3-[5-[N-(3-furyl)-N-äthylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1-Methoxy-1-methyl-3-[5-[N-(2-furyl)-N-äthylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1,3-Dimethyl-1-[5-[N-(2,3-dihydro-2-thenyl)-N-methylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1,3-Dimethyl-1-[5-[N-(2,3-dihydro-2-thenyl)-N-methylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1-Äthyl-1,3-dimethyl-3-[5-[N-(tetrahydro-2-furyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1-[5-[N-Äthyl-N-(3,4-dihydrofurfuryl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-isopropoxy-1,3-dimethylharnstoff,
 1-[5-[N-Äthyl-N-(3-thenyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-dipropylharnstoff,

- 1-Isopropyl-3-methyl-3-propyl-1-[5-[N-(tetrahydro-2-pyranyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1-Äthyl-3-[5-[N-äthyl-N-(tetrahydro-2-furyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-dimethylharnstoff,
 5 1-[5-[N-Methyl-N-(2-thenyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3,3-trimethylharnstoff,
 1-Äthyl-3-methyl-3-[5-[N-methyl-N-(2H-thiopyran-6-ylmethyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 10 1-Äthyl-1-[5-[N-(2-furyl)-N-methylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-isopropyl-3-propylharnstoff,
 1-Äthyl-1-isopropyl-3-methyl-3-[5-[N-methyl-N-(tetrahydrothio-3-pyranyl)methyl]-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1-Isopropyl-3-methyl-3-propoxy-1-[5-[N-(tetrahydro-2-thienyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 15 1-[5-[N-(5,6-Dihydro-2H-pyran-6-ylmethyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-dimethylharnstoff,
 1,1-Diisopropyl-3-methyl-3-[5-[N-(4H-pyran-2-yl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 20 1-[5-[N-Äthyl-N-(2,3-dihydro-2-furyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-methoxy-1-methyl-3-propylharnstoff,
 1-[5-[N-Furfuryl-N-methylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-methyl-1-propylharnstoff,
 25 1,3-Dimethyl-1-[5-[N-methyl-N-(2-pyridylmethyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1,3-Dimethyl-1-[5-[N-methyl-N-(3-pyridylmethyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 30 1,1,3-Trimethyl-3-[5-[N-methyl-N-(3-pyridylmethyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1,3-Dimethyl-1-[5-[N-methyl-N-(3-piperidylmethyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-3-yl]-harnstoff,
 1-Methyl-3-[5-[N-methyl-N-(3-piperidylmethyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 Bevorzugte Verbindungen aus obiger allgemeiner Formel I
 35 sind folgende:
 1,3-Dimethyl-1-[5-(N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1,1,3-Trimethyl-3-[5-(N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 40 1-Methyl-3-[5-(N-tetrahydrofurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff,
 1-Methyl-3-[5-(N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff oder
 1-[5-(N-Furfuryl-N-methylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-dimethylharnstoff.
 45 Die im erfundungsgemäßen Mittel enthaltenen 1,3,4-Thiadiazol-2-ylharnstoffe können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, und es wird hierzu beispielsweise auf US-PS 3 726 892 verwiesen.
 50 Die Herstellung einer jeden aktiven Verbindung der Formel I erfolgt gewöhnlich ausgehend von einem entsprechenden 2-Amino- oder 2-Alykamino-1,3,4-thiadiazol-5-thiol. Solche Ausgangsmaterialien sind ohne weiteres erhältlich oder leicht nach bekannten Verfahren herstellbar. Im Anschluss daran
 55 wandelt man in der Regel die Aminogruppe in den Harnstoffrest der Endprodukte um und führt das Thiol dann in den Sulfamoylrest über. Diese beiden Umwandlungen können in getrennten Stufen vorgenommen werden, wobei die Reihenfolge dieser Stufen gleichgültig ist. Die Umwandlungen werden im
 60 folgenden näher beschrieben.
 Zur Herstellung des Harnstoffrestes lässt man z. B. die Aminogruppe, falls der Substituent R³ beim gewünschten Produkt für Wasserstoff stehen soll, mit einem Alkylisocyanat oder, falls beim gewünschten Produkt der Substituent R³ Alkyl
 65 und der Substituent R⁴ Alkyl oder Alkoxy bedeuten soll, mit einem entsprechend substituierten Carbamoylchlorid reagieren, wodurch das jeweils gewollte Produkt entsteht. Die Umsetzung mit dem Isocyanat führt man am besten in einem Lö-

sungsmittel, wie Äthylacetat, bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, durch. Die Umsetzung mit einem Carbamoylchlorid wird am besten in Gegenwart einer starken Base, wie Natriumhydrid, bei etwa Eisbadtemperatur vorgenommen.

Der Sulfamoylrest entsteht in zwei Stufen. Durch Suspensionsieren des als Ausgangsmaterial verwendeten Thiols in Eisessig oder wässriger Chlorwasserstoffsäure und Versetzen der dabei erhaltenen Suspension mit gasförmigem Chlor wird zuerst ein 5-Sulfonylchlorid hergestellt. Das auf diese Weise erhaltene Sulfonylchlorid setzt man dann mit einem entsprechend substituiertem Amin, beispielsweise N-(2-Furfuryl)-N-methylamin, in Gegenwart eines Säureakzessors bei Raumtemperatur um, wodurch man das gewünschte Produkt erhält.

Wie ersichtlich, erhält man auf diese Weise ohne weiteres alle bei den Umsetzungen verwendeten Ausgangsmaterialien.

Die Synthesen der zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I benötigten Zwischenprodukte werden anhand der folgenden Herstellungen beschrieben:

Herstellung 1

2-Methylamino-5-[N-methyl-N-(tetrahydrofurfuryl)sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol

15 g 2-Methylamino-1,3,4-thiadiazol-5-thiol werden unter Röhren in einer Lösung von 20 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in 66 ml Wasser suspendiert. In die erhaltene Suspension leitet man dann unter weiterem Röhren rasch Chlorgas ein. Nach etwa 8 Minuten wird die Suspension sehr dick. Das Reaktionsgemisch wird sehr kräftig gerührt und solange weiter mit Chlor versetzt, bis die Suspension mit Chlor gesättigt ist. Das Reaktionsgemisch wird dann filtriert, und die dabei erhaltenen Feststoffe werden zuerst mit 10-prozentiger wässriger Natriumcarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Auf diese Weise erhält man etwa 13,7 g 2-Methylamino-1,3,4-thiadiazol-5-sulfonylchlorid, das bei etwa 127 bis 130 °C schmilzt. Dieses Zwischenprodukt wird ohne weitere Reinigung für die nächste Verfahrensstufe verwendet.

15 g des in obiger Weise hergestellten Sulfonylchlorids werden in 130 ml Tetrahydrofuran suspendiert, und die auf diese Weise erhaltene Suspension versetzt man dann unter Röhren sehr langsam mit 8,05 g N-Methyl-N-(tetrahydrofurfuryl)-amin. Nach beendeter Zugabe des Amins gibt man unter weiterem Röhren eine Lösung von 7,07 g Triäthylamin in 25 ml Tetrahydrofuran zu, wobei das Reaktionsgemisch in einem kalten Wasserbad gekühlt wird. Das Reaktionsgemisch wird dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und schließlich in Wasser gegossen. Das wässrige Gemisch wird mit Äthylacetat extrahiert, worauf man den Extrakt mit Wasser wäscht, über wasserfreiem Natriumsulfat trocknet und unter Vakuum zur Trockne eindampft. Der dabei erhaltene Rückstand wird mit Hexan aus dem Reaktionsgefäß gewaschen. Das auf diese Weise erhaltene Gemisch wird unter Vakuum zur Trockne eingedampft und der hierbei anfallende Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man etwa 16,9 g Produkt, das bei etwa 89 bis 93 °C schmilzt. Es wird durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse als 2-Methylamino-5-[N-methyl-N-(tetrahydrofurfuryl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol identifiziert.

Herstellung 2

1-Methyl-3-(5-chlorsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-harnstoff

Eine Suspension von 145,4 g 2-Amino-1,3,4-thiadiazol-5-thiol in 300 ml Dimethylformamid versetzt man tropfenweise mit 68,5 g Methylisocyanat. Nach Aufklaren der Suspension wird die Lösung sehr klar, wobei die Temperatur ansteigt. Innerhalb von etwa 2 Minuten scheidet sich ein sehr viskoser Niederschlag ab. Es werden dann 200 ml Dimethylformamid

zugegeben, worauf man das Reaktionsgemisch etwa 2 Stunden bei Umgebungstemperatur röhrt. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt wird abfiltriert, wobei man die Mutterlauge mit Wasser versetzt und erneut filtriert. Die vereinigten Feststoffe werden mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Auf diese Weise erhält man etwa 235,5 g Produkt, das bei etwa 235 bis 237 °C schmilzt und als 1-Methyl-3-(5-mercaptop-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-harnstoff identifiziert wird.

Zur Herstellung einer Suspension werden 40 g des in obiger Weise hergestellten Thiadiazol-2-ylharnstoffs in 960 ml 70-prozentige wässrige Essigsäure eingetragen, worauf man in die so erhaltene Suspension bei einer Temperatur von etwa 0 bis 5 °C über eine Zeitspanne von etwa 2 Stunden unter Röhren über Schwefelsäure Chlor einleitet. Nach etwa 1 Stunde wird die Suspension klar. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird dann durch Zusatz von Wasser aufgearbeitet, wodurch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wiegt etwa 37,7 g und schmilzt bei etwa 142 bis 144 °C. Er wird als 1-Methyl-3-(5-chlorsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-harnstoff identifiziert.

Herstellung 3

2-Methylamino-5-[N-methyl-N-furfurylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol

Eine Lösung von 8,4 g 2-Methylamino-1,3,4-thiadiazol-5-sulfonylchlorid (siehe Herstellung 1) in 100 ml Tetrahydrofuran, die auf etwa 0 °C gekühlt wird, versetzt man tropfenweise mit 4,4 g Methylfurfurylamin. Nach beendeter Zugabe versetzt man das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 4,1 g Triäthylamin und röhrt es dann über Nacht bei Umgebungstemperatur. Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsgemisch wird dann zur Entfernung von eventuell vorhandenem Salz filtriert. Durch anschließendes Einengen des Filtrats erhält man ein Öl. Dieses Öl wird mit Wasser versetzt, worauf man den entstandenen Niederschlag abfiltriert und trocknet. Der Niederschlag wiegt etwa 6,2 g und schmilzt bei etwa 109 bis 112 °C. Er wird als 2-Methylamino-5-[N-methyl-N-furfurylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol identifiziert. Das auf diese Weise erhaltene Material wird ohne weitere Reinigung zur Herstellung einiger erfundungsgemäßer Endprodukte verwendet.

Herstellung 4

2-Methylamino-5-[N-methyl-N-(3-pyridylmethyl)sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol

Eine Lösung von 8,5 g 2-Methylamino-1,3,4-thiadiazol-5-sulfonylchlorid (siehe Herstellung 1) in 200 ml Tetrahydrofuran, die auf etwa 0 °C gekühlt wird, versetzt man tropfenweise mit 5,68 g Methyl-3-pyridylmethylamin. Nach beendeter Zugabe werden tropfenweise 4,04 g Triäthylamin zugegeben. Im Anschluss daran lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen, röhrt es über Nacht bei Umgebungstemperatur und filtriert es anschließend zur Entfernung von eventuell vorhandenem Salz. Durch nachfolgendes Eindampfen des Filtrats unter Vakuum erhält man ein Öl. Das Öl wird mit Wasser versetzt, und das dabei erhaltene Gemisch extrahiert man dann mehrmals mit Methylendichlorid. Durch Einengen der vereinigten Extrakte unter Vakuum gelangt man zu einem braunen Feststoff, der etwa 5,7 g wiegt und einen Schmelzpunkt von etwa 67 bis 80 °C hat. Das auf diese Weise erhaltene Material wird als 2-Methylamino-5-[N-methyl-N-(3-pyridylmethyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol identifiziert und ohne weitere Reinigung zur Herstellung eines der erfundungsgemäßen Endprodukte verwendet.

Die Herstellung der neuen aktiven 1,3,4-Thiadiazol-2-yl-harnstoffe der Formel I wird anhand der folgenden Beispiele erläutert:

Beispiel 1

1,3-Dimethyl-1-[5-(N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff

Eine Suspension von 4 g 2-Methylamino-5-[N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol (Herstellung 1) in 30 ml Äthylacetat wird tropfenweise mit 2 ml Methylisocyanat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird erhitzt und über Nacht unter Rückflusstemperatur gerührt, worauf man es unter Vakuum zur Trockne eindampft. Der hierbei anfallende Rückstand wird aus dem Reaktionsgefäß mit Hexan entfernt, und durch nachfolgendes Eindampfen des Hexans unter Vakuum gelangt man zu einem Rückstand. Der Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert, wodurch man ein bei etwa 124 bis 126°C schmelzendes und etwa 3,5 g wiegendes Produkt erhält. Das Produkt wird durch das NMR-Spektrum sowie durch Elementaranalyse als 1,3-Dimethyl-1-[5-(N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff identifiziert.

Beispiel 2

1-Methyl-3-[5-(N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff

Zur Herstellung einer Suspension werden 5 g 1-Methyl-3-(5-chlorsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-harnstoff (Herstellung 2) in 40 ml Tetrahydrofuran eingetragen. Die auf diese Weise erhaltene Suspension versetzt man dann sehr langsam mit 1,92 g Tetrahydrofurfurylamin. Im Anschluss daran wird tropfenweise eine Lösung von 1,92 g Triäthylamin in 5 ml Tetrahydrofuran zugesetzt. Während dieser Zugabe kühlt man das Reaktionsgemisch in einem kalten Wasserbad. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend über Nacht bei Umgebungstemperatur gerührt. Sodann konzentriert man das Reaktionsgemisch unter Vakuum, versetzt das Ganze mit Wasser und säuert das Gemisch mit wässriger Chlorwasserstoffsäure an. Der dabei entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Im Anschluss daran nimmt man den erhaltenen Feststoff in wässriger Natriumhydroxidlösung auf und säuert die Lösung mit wässriger Chlorwasserstoffsäure an. Der hierbei erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Produkt schmilzt bei etwa 187 bis 190°C und wiegt etwa 2,02 g. Das Produkt wird durch Elementaranalyse als 1-Methyl-3-[5-(N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff identifiziert.

Beispiel 3

1,1,3-Trimethyl-3-[5-(N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff

5,84 g 2-Methylamino-5-[N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol (Herstellung 1) und 2,14 g N,N-Dimethylcarbamoylchlorid werden in 40 ml Dimethylformamid gelöst. Die Lösung wird auf etwa 0 bis 10°C gekühlt und dann über eine Zeitspanne von 40 Minuten unter Röhren mit 1 g Natriumhydrid (50-prozentige Suspension in Mineralöl) versetzt. Im Anschluss daran lässt man das Reaktionsgemisch unter Röhren auf Raumtemperatur kommen und röhrt es dann über Nacht bei Umgebungstemperatur. Hierauf giesst man das Reaktionsgemisch auf Eis und extrahiert das entstandene wässrige Gemisch mit Äthylacetat. Der Äthylacetatextrakt wird mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum zu einem Öl eingeengt. Das so erhaltene Öl wird dann dreimal mit heissem Hexan extrahiert, wobei man nach jeder Extraktion dekantiert. Auf diese Weise erhält man 4,2 g eines Öls, das durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse als 1,1,3-Trimethyl-3-[5-(N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff identifiziert wird.

Beispiel 4

1-Methyl-3-[5-(N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff

Eine Lösung von 5,1 g 1-Methyl-3-(5-chlorsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-harnstoff in 50 ml Tetrahydrofuran, die in einem Eisbad auf etwa 0°C gekühlt wird, versetzt man unter Röhren tropfenweise mit 2,3 g Tetrahydrofurfurylmethylamin. Nach beendetem Zugabe werden unter weiterem Röhren tropfenweise 2,02 g Triäthylamin zugesetzt. Das Ganze wird dann 10 eine weitere Stunde gerührt, wobei man die Temperatur des Reaktionsgemisches bei etwa 0°C hält. Im Anschluss daran lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und röhrt es dann über Nacht bei Umgebungstemperatur. Das Reaktionsgemisch wird hierauf zur Entfernung von eventuell 15 vorhandenem Salz filtriert, und durch nachfolgendes Konzentrieren des Filtrats unter Vakuum gelangt man zu einem Öl. Durch Zusatz von Wasser zu diesem Öl entsteht ein Niederschlag, der abfiltriert wird. Die dünnenschichtchromatographische Untersuchung einer Probe dieses Niederschlags ergibt einen einzigen Fleck. Der Niederschlag wiegt etwa 3,8 g, und durch Umkristallisieren dieses Niederschlags aus Äthylacetat erhält man 2,4 g weisse Kristalle, die bei etwa 164 bis 165°C schmelzen. Das Produkt wird durch NMR-Spektrum als 1-Methyl-3-[5-(N-methyl-N-tetrahydrofurfurylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff identifiziert.

Beispiel 5

1-[5-(N-Furfuryl-N-methylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-dimethylharnstoff

Eine Lösung von 3 g 2-Methylamino-5-[N-methyl-N-furfurylsulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol (Herstellung 3) in 50 ml Toluol versetzt man mit 1 g Methylisocyanat. Das Reaktionsgemisch wird etwa 3 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Im Anschluss daran wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und der 30 dabei ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wiegt etwa 2,5 g. Durch Umkristallisieren dieses Feststoffes aus handelsüblichem absolutem Äthanol erhält man lohfarbene Kristalle, die etwa 1 g wiegen und bei etwa 131 bis 132°C schmelzen. Das Produkt wird durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse als 1-[5-(N-Furfuryl-N-methylsulfamoyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-dimethylharnstoff identifiziert.

Beispiel 6

1,3-Dimethyl-1-[5-[N-methyl-N-(3-pyridylmethyl)sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff

Eine Lösung von 5,7 g 2-Methylamino-5-[N-methyl-N-(3-pyridylmethyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol (Herstellung 4) in 100 ml Toluol wird mit 3 g Methylisocyanat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann etwa 5 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Durch nachfolgendes Abkühlen und Eindampfen des Gemisches unter Vakuum erhält man einen halbfesten Rückstand. Eine dünnenschichtchromatographische Untersuchung einer Probe dieses halbfesten Feststoffes in Äthylacetat ergibt drei Flecken. Den halbfesten Feststoff chromatographiert man über eine Silicagelsäule unter Verwendung von Äthylacetat. Das Eluat, das dem Material des zweiten Flecks entspricht, wird aufgefangen. Dieses Eluat wird dann unter Vakuum zur Trockne eingedampft. Durch Umkristallisieren des dabei erhaltenen Rückstands aus Äthylacetat gelangt man 55 zu weissen Kristallen, die bei etwa 169 bis 170°C schmelzen und etwa 2,2 g wiegen. Das Produkt wird durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse als 1,3-Dimethyl-1-[5-[N-methyl-N-(3-pyridylmethyl)-sulfamoyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-harnstoff identifiziert.

60 Die herbiciden Eigenschaften der neuen 1,3,4-Thiadiazol-2-yl-harnstoffe der Formel I werden anhand der gesteuerten Untersuchungen im Treibhaus und auf dem Feld in folgender Weise ermittelt.

Versuch 1

Durch Vermischen von einem Teil Mauersand und einem Teil zerkleinerter Obererde und anschliessendes Behandeln dieses Gemisches in einem Autoklav wird ein übliches Erdgemisch hergestellt. In quadratischen Plastikbehältern, deren Oberkanten 6,7 cm lang sind und deren Unterkanten 5,4 cm messen, wobei ihre Höhe 5,9 cm beträgt, werden Nachauflauf- und Vorauflaufpflanzungen gemacht. Jeder Behälter enthält in seinem Boden vier Dränagelöcher. Die Behälter werden zum Bepflanzen wie folgt gefüllt: In jeden Behälter werden 150 ml übliches Erdgemisch gegeben, das man dann einstampft und mit einer entsprechenden Bürste nivelliert. Die Samen werden in Einzelreihen gepflanzt. In die Mittelreihe werden 6 bis 12 Tomatensamen (*Lycopersicon esculentum*) gesät, während man die eine Aussenreihe mit 75 bis 125 Samen für Blutfingerhirse (*Digitaria sanguinalis*) besät und in die andere Aussenreihe 50 bis 100 Ackerfuchsschwanzsamen (*Amaranthus retroflexus*) sät. Im Anschluss daran überdeckt man die in jedem Behälter befindlichen Samen über ein Sieb mit 20 ml Erdgemisch. Am Tag vor der Behandlung wird jeder für eine Nachauflaufuntersuchung verwendete Behälter mit etwa 30 ml einer Düngerlösung behandelt, die 158 mg eines löslichen Düngers (23–21–17) enthält.

Die für die Nachauflaufuntersuchungen verwendeten Behälter werden 11 bis 13 Tage vor der Behandlung bepflanzt. Im Anschluss daran werden die Behälter unter künstlicher Beleuchtung in die Gewächskammer gestellt, wobei man sie bei einer Temperatur von etwa 23 bis 27°C belässt und auf sie je nach den Umgebungsbedingungen täglich etwa 12 bis 18 Stunden Licht einwirken lässt. Die für die Vorauflaufuntersuchungen verwendeten Behälter werden am Tag vor der Behandlung bepflanzt und nicht gedüngt.

Die zu untersuchenden Verbindungen werden in folgender Weise formuliert: 20 mg der jeweils zu untersuchenden Verbindung versetzt man mit 1 ml Lösungsmittel (1:1 Gemisch aus Aceton und Äthylalkohol, das Toximul R und S enthält). Die Herstellung der Lösung erfolgt erforderlichenfalls unter Verwendung einer Gewebemühle. Die auf diese Weise entstandene Lösung wird dann mit deionisiertem Wasser auf 4 ml verdünnt. Zur Herstellung des benötigten Lösungsmittels werden 1,174 g Toximul R und 0,783 g Toximul S in 100 ml Aceton und 100 ml Äthylalkohol gegeben. Bei Toximul R und Toximul S handelt es sich um ein Gemisch aus einem Sulfonat und einem nichtionischen Material, das von Stepan Chemical Company, Northfield, Illinois, hergestellt wird.

Der Auftrag der zu untersuchenden Formulierungen erfolgt unter Verwendung eines modifizierten DeVilbiss-Atomizers, der bei einem Luftdruck von etwa 0,14 bis 0,21 kg/cm² betrieben wird. Jeder Behälter wird mit 1,5 ml der die zu untersuchende Verbindung enthaltenden Lösung besprüht, wodurch sich eine Auftragsmenge von 16,8 kg/ha ergibt. Jede zu untersuchende Verbindung wird bei dieser Anwendungskonzentration auf einen Behälter zur Vorauflaufuntersuchung und einen Behälter zur Nachauflaufuntersuchung aufgebracht. Es werden ferner auch Kontrollbehälter verwendet, die nicht mit Wirkstoff behandelt werden.

Nach erfolgter Behandlung werden alle Behälter auf Tische ins Treibhaus gestellt und bedarfswise gewässert. 10 bis 13 Tage nach erfolgter Behandlung, je nach der jeweiligen Jahreszeit, untersucht man die Reaktion oder die Schädigung der Pflanzen. Die Beurteilung einer jeden untersuchten Pflanzenart wird nach folgender Bewertungsskala durchgeführt:

- 1 = keine Schädigung
- 2 = leichte Schädigung
- 3 = mittlere Schädigung
- 4 = starke Schädigung
- 5 = Absterben der Pflanzen oder kein Auflaufen der Saat.

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle I hervor. In Spalte 1 dieser Tabelle ist der jeweils verwendete Wirkstoff durch die Nummer des Beispiels identifiziert, nach dem diese Verbindung hergestellt worden ist. Aus den Spalten 2, 3 und 4 gehen die Schädigungswerte für die jeweils genannten Pflanzensetzlinge bei einem Wirkstoffauftrag vor dem Auflaufen hervor, und den Spalten 5, 6 und 7 können die Schädigungswerte für die jeweiligen Pflanzensetzlinge bei einem Wirkstoffauftrag nach dem Auflaufen entnommen werden. Für die Untersuchungen werden folgende Pflanzenarten verwendet:

- J – Tomate
- M – Blutfingerhirse
- P – Ackerfuchsschwanz

15

Tabelle I

16,8 kg/ha

20 Beispiel Nr.	Vorauflauf			Nachauflauf		
	J	M	P	J	M	P
1	4	3	5	5	4	5
3	5	4	5	5	5	5
25 Kontrolle	1	1	1	1	1	1

Versuch 2

Die gemäss obigem Versuch 1 hergestellte Erde wird auch beim folgenden Versuch verwendet. Die Pflanzungen werden in entsprechenden Pikierkästchen aus galvanisiertem Metall vorgenommen, die 31,5 cm lang, 21,5 cm breit und 8 cm tief sind und an ihrem Boden zur Dränage entsprechende Löcher und Rinnen enthalten. Zum Bepflanzen werden die Pikierkästchen jeweils zu etwa $\frac{2}{3}$ mit sterilisierter Erde gefüllt, die man dann nivelliert und eindämmt. Für die Vorauflaufuntersuchungen verwendet man zwei Pikierkästchen, die jeweils 10 verschiedene Pflanzenarten enthalten. Die Samen werden in Parallelreihen zur Längsachse gepflanzt, und zwar jeweils eine Pflanzenart pro halbe Reihe. Nach dem Säen überdeckt man die Pflanzen mit etwa 0,5 bis 1 cm sterilisierter Erde. Die für die Vorauflaufuntersuchungen verwendeten Pikierkästchen werden am gleichen Tag besät, an dem man sie auch mit Wirkstoff behandelt. Die für die obigen Untersuchungen verwendeten Pflanzenarten und die hiervon etwa gesäte Samenzahl gehen aus folgender Aufstellung hervor:

- A – Mais (*Zea mays*) 4
- B – Baumwolle (*Gossypium hirsutum*) 6
- C – Sojabohne (*Glycine max*) 6
- D – Weizen (*Triticum aestivum*) 40
- E – Luzerne (*Medicago sativa*) 175
- F – Zuckerrübe (*Beta vulgaris*) 25
- G – Reis (*Oryza sativa*) 35
- H – Gurke (*Cucumis sativus*) 8
- J – Tomate (*Lycopersicon esculentum*) 45
- K – Hühnerhirse (*Echinochloa crusgalli*) 100
- L – Spitzklette (*Xanthium pensylvanicum*)
- M – Blutfingerhirse (*Digitaria sanguinalis*) 250
- N – Senf (*Brassica sp.*) 125
- P – Ackerfuchsschwanz (*Amaranthus retroflexus*) 250
- Q – Futterhirse (*Setaria italica*) 100
- R – Windhafer (*Avena fatua*) 25
- S – Indianische Malve (*Abutilon theophrasti*) 50
- T – Purpurwinde (*Ipomoea purpurea*) 20
- U – Zinnie (*Zinnia elegans*) 20
- V – Weisser Gänsefuss (*Chenopodium album*) 100
- W – Gewöhnlicher Stechapfel (*Datura stramonium*) 50

Für die Vorauflaufuntersuchungen werden insgesamt sieben Pflanzenarten verwendet. Diese Pflanzenarten werden hierzu in Reihen gesät, die senkrecht zur Längsachse eines jeden Pikierkästchens laufen, und zwar eine Pflanzenart je Reihe. Die hierfür verwendeten Pflanzenarten und die hierzu eingesetzte Anzahl an Samen gehen aus folgender Aufstellung hervor:

- A – Mais (*Zea mays*) 4
- M – Blutfingerhirse (*Digitaria sanguinalis*) 350
- P – Ackerfuchsschwanz (*Amaranthus retroflexus*) 350
- Q – Futterhirse (*Setaria italica*) 200
- S – Indianische Malve (*Abutilon theophrasti*) 100
- T – Purpurwinde (*Ipomoea purpurea*) 25
- U – Zinnie (*Zinnia elegans*) 20

Nach dem Säen überdeckt man die Samen mit etwa 0,5 bis 1,0 cm sterilisierter Erde. Die für die Nachauflaufuntersuchungen verwendeten Pikierkästchen werden etwa 10 bis 13 Tage vor der Behandlung bepflanzt und dann bis zum Tag der Behandlung in die Gewächskammer gestellt. In der Gewächskammer lässt man auf die Pikierkästchen je nach der Intensität des Lichts pro Tag etwa 12 bis 18 Stunden Licht einwirken und hält sie bei einer Temperatur von etwa 23 bis 27°C. Nach erfolgter Behandlung werden alle Pikierkästchen aus dem Treibhaus genommen.

Der Auftrag der jeweils zu untersuchenden Verbindungen erfolgt in Mengen von etwa 1,12 bis 4,48 kg pro ha. Jede zu untersuchende Verbindung formuliert man durch Lösen in einem Lösungsmittel, das wie bei Versuch 1 beschrieben hergestellt wird und die gleiche Zusammensetzung hat. Die auf diese

Weise erhaltene Lösung verdünnt man dann mit deionisiertem Wasser auf das jeweils geeignete Gesamtvolumen.

Anschliessend stellt man aus dieser Lösung unter Verwendung von deionisiertem Wasser, das 0,1% Toximul R und S enthält, durch Reihenverdünnung die jeweils gewünschten Wirkstoffkonzentrationen her.

Der Auftrag der zu untersuchenden Formulierungen erfolgt unter Verwendung eines modifizierten DeVilbiss-Atomizers, der unter einem Luftdruck von etwa 0,21 bis 0,35 kg/cm² betrieben wird. Jedes Pikierkästchen erhält etwa 12,5 ml Lösung.

Nach erfolgter Behandlung werden alle Pikierkästchen etwa 12 bis 14 Tage in das Gewächshaus gestellt. Im Anschluss daran ermittelt man die herbicide Wirkung gegenüber einer jeden Pflanzenart. Die diesbezügliche Auswertung erfolgt nach einer von 1 bis 5 reichenden Beurteilungsskala:

- 1 = keine Schädigung
- 2 = leichte Schädigung
- 3 = mittlere Schädigung
- 4 = starke Schädigung
- 5 = Absterben

Die bei entsprechenden Vorauflaufuntersuchungen für die zu untersuchenden Verbindungen erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle II hervor. In Spalte 1 ist dabei der jeweils verwendete Wirkstoff angegeben, der durch die Nummern des Beispiels identifiziert ist, in dem seine Herstellung beschrieben wird. Aus Spalte 2 geht die jeweils eingesetzte Auftragsmenge in kg pro ha hervor. In den Spalten 3 bis 23 sind die Schädigungswerte für die jeweiligen Pflanzensetzlinge angeführt. Bei Durchführung von mehr als einem Versuch handelt es sich bei den angeführten Schädigungswerten um Mittelwerte.

Tabelle II

Vorauflauf

Verbindung von Beispiel Nr.	Auftrag- menge in kg/ha	Schädigungswerte																				
		A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M	N	P	Q	R	S	T	U	V	W
1	1,12	2	2	1	1	3	2	1	1	3	1	1	1	3	1	1	2	2	1	2	–*	–
	2,24	3	3	1	3	3	3	1	3	4	3	1	3,5	4	2,5	3,5	3	4	2	4	–	–
3	2,24	2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2	–	2	2	–	2	2	2	–	–
4	8,96	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3	–	2	3	–	2	1	–	–	3
5	1,12	1	1	1	2	4	4	1	2	1	1	–	2	2	4	2	2	4	2	5	3	3
	2,24	1	1	1	2	5	4	2	3	4	5	–	4	4	3	3	3	4	4	5	3	4
	4,48	2	2	3	4	5	4	2	4	4	4	–	3	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	4,48	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	–	3	2	2	2	1	4	1	1	3	1
	8,96	2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4	–	2	2	–	5	4	5	–	–
Kontrollen	0	1	1	1	1	1	1	1°	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

* = nicht untersucht

Aus der folgenden Tabelle III geht der Einfluss der untersuchten Verbindungen bei einem Nachauflaufauftrag auf die zu untersuchenden Pflanzen hervor. In Spalte 1 dieser Tabelle sind wiederum die verwendeten Verbindungen durch die Nummern ihrer jeweiligen Herstellungsbeispiele gekennzeich-

net, während aus Spalte 2 die Auftragsmenge in kg pro ha hergeht und in den Spalten 3 bis 9 die Schädigungswerte für die jeweiligen Pflanzensetzlinge angeführt sind. Bei der Durchführung von mehr als einer Untersuchung stellen die angeführten Schädigungswerte Mittelwerte dar.

Tabelle III

Nachauflauf

Verbindung von Beispiel Nr.	Auftragmenge in kg/ha	Schädigungswerte					
		A	M	P	Q	S	T
1	0,28	1	2	2	3	2	2
	0,56	1,5	3,5	4,5	3,5	3,5	2,5
	1,12	1,5	3,5	4	4,5	3,5	3
	2,24	3,5	5	4,5	5	4,5	3,5
2	2,24	1	3	2	3	2	1
	8,96	2	3	3	3	2	1
	1,12	2	3,5	4	4	3	3,5
3	0,28	1	2	2	3	2	2
	0,56	1,5	3	3,5	4	3	3
	1,12	2	3,5	4	4	3	3,5
	2,24	3	4	4,5	5	4,5	4
4	1,12	1	3	3	3	2	4
	2,24	1	3	4	3	4	2
	4,48	2	4	4	3	4	2
5	1,12	1	1	2	2	1	1
	2,24	1	1	3	2	2	2
	4,48	1	2	4	2	3	2
6	8,96	1	2	2	2	2	1
Kontrollen	0	1	1	1	1	1	1

Versuch 3

Die Verbindung von Beispiel 3 wird ferner auch in einem Feldversuch unter Verwendung mehrerer Nutzpflanzen unter-

sucht, der in einer mittelschweren Erde aus dem mittleren Westen durchgeführt wird. Die in der folgenden Tabelle IV angegebenen Nutzpflanzen werden in Reihen gesät, die jeweils in einem Abstand von 50 cm voneinander angeordnet sind. Die zu untersuchende Verbindung wird in Form einer Formulierung von 120 g pro l emulgierbarem Konzentrat nach dem Auflaufen als Sprühlösung einer wässrigen Dispersion angewandt. Die Zeiten des Pflanzens der Nutzpflanzen werden so gewählt, dass jede Nutzpflanze eine für eine Nachauflaufbehandlung eines selektiven Herbicids geeignete Grösse erreicht hat, sobald man sie mit Wirkstoff behandelt.

Der Auftrag des Wirkstoffes erfolgt in Form eines 75 cm breiten Bandes, das senkrecht zu den Reihen der Nutzpflanzen verläuft. Jede Anpflanzung besteht somit aus einer 75 cm langen Reihe der jeweiligen Nutzpflanze. Die Behandlung mit Wirkstoff wird jeweils wiederholt, weil man die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse mittelt.

Die einzelnen Anpflanzungen werden mit Futterhirse und Ackerfuchsschwanz übersät. Gewöhnlicher Stechapfel und Indianische Malve kommen natürlich vor und sind in einer zur Beurteilung ausreichenden Menge vorhanden.

Die entsprechenden Schädigungswerte für die Nutzpflanzen und für die Unkrautbekämpfung werden zweimal ermittelt, und zwar jeweils 11 Tage sowie 40 Tage nach Wirkstoffauftrag, wobei jedoch nicht alle Nutzpflanzen auch nach 40 Tagen beurteilt werden. Die Beurteilung erfolgt durch einen erfahrenen Pflanzenfachmann, und sie wird in Form der prozentualen Schädigung der Nutzpflanzen oder der prozentualen Bekämpfung der Unkräuter im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollen ausgedrückt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle IV hervor.

Tabelle IV

Untersuchung anhand mehrerer Nutzpflanzen

Prozentuale Schädigung der Nutzpflanzen

Nutzpflanze	11 Tage nach Behandlung				40 Tage nach Behandlung			
	0,56 kg/ha	1,12 kg/ha	2,24 kg/ha	4,48 kg/ha	0,56 kg/ha	1,12 kg/ha	2,24 kg/ha	4,48 kg/ha
Zuckerübe	—*	30	60	50	—	—	—	—
Luzerne	—	40	30	—	—	—	—	—
Tomate	90	70	70	100	—	—	—	—
Kohl	50	60	70	100	—	—	—	—
Hafer	0	30	40	70	—	—	—	—
Erdnuss	30	30	40	70	40	30	50	60
Weizen	40	50	80	100	—	—	—	—
Gurke	—	80	100	100	—	—	—	—
Sorghum	0	0	100	100	20	0	100	100
Mais	15	40	75	95	30	25	55	90
Baumwolle	90	90	100	100	30	60	100	100
Buschbohne	50	80	90	100	0	70	100	100
Sojabohne	70	90	90	100	20	30	100	100

Prozentuale Unkrautbekämpfung

Futterhirse	0	40	95	100	0	20	90	100
Ackerfuchsschwanz	40	90	100	100	0	98	100	100
Gewöhnlicher Stechapfel	100	100	100	100	100	100	100	100
Indianische Malve	30	100	100	100	80	85	100	100

* = nicht untersucht

Die neuen aktiven Verbindungen werden am besten nach der herbiciden Methode zur selektiven Inhibierung des Wachstums von krautartigen Unkräutern angewandt. Diese Anwendungsmethode besteht z. B. darin, dass man die Unkräuter mit einer herbicid wirksamen Menge einer aktiven Verbindung zusammenbringt. Die Verbindungen und die zu ihrer Anwendung angewandte Methode sind, wie oben bereits gezeigt, herbicid wirksam, wenn man die Unkräuter entweder nach dem Auflaufen direkt mit Wirkstoff behandelt oder wenn man den Wirkstoff vor dem Auflaufen auf den die Unkrautsamen oder keimende Samen hiervon enthaltenden Boden auf bringt.

Die normale Anwendungsmenge für die genannten Verbindungen beträgt etwa 0,05 bis 20 kg pro ha. Ein bevorzugter Anwendungsbereich liegt zwischen etwa 1 und 10 kg pro ha. Bei aussergewöhnlichen Bedingungen von Temperatur, Regenfall oder Gehalt des Bodens an organischen Stoffen können die erforderlichen Anwendungsmengen gelegentlich selbstverständlich auch über oder unter dem angegebenen Bereich liegen. Im allgemeinen entfalten die aktiven Verbindungen ihre stärkste Wirkung jedoch im angegebenen Anwendungsbereich. Bei einigen Unkrautarten sind natürlich etwas höhere Anwendungskonzentrationen erforderlich als bei anderen, wie dies aus den Beispielen im einzelnen näher hervorgeht.

Die Behandlung mit einer der neuen aktiven Verbindungen muss nicht immer zum völligen Absterben aller auf der behandelten Fläche wachsenden Unkräuter führen. Die prozentuale Menge der zum Absterben gebrachten Unkrautpopulation ist abhängig von Alter und Stärke der Unkräuter zur Zeit der Behandlung, der Behandlungsmenge und den Eigenschaften der jeweils verwendeten Verbindung. Diejenigen Unkräuter, die durch die jeweilige Behandlung nicht sofort zum Absterben gebracht werden, werden jedoch in Abhängigkeit von den gleichen Faktoren mehr oder weniger stark geschädigt. Eine solche Schädigung der Unkräuter bringt für die Nutzpflanzen bereits einen wesentlichen Vorteil, da die Nutzpflanzen hierdurch besser herauswachsen und so den Unkräutern die Sonne wegnehmen können.

Die neuen Verbindungen lassen sich als solche oder in Form von Formulierungen verwenden, die den jeweiligen Wirkstoff und verschiedene feste oder flüssige Träger enthalten. Beispiele solcher Formulierungen sind benetzbares Pulver, emulgierbare Konzentrate, Granulate oder Pelletformulierungen.

Die genannten Verbindungen lassen sich daher in Form konzentrierter Zubereitungen formulieren, die entweder auf den Boden oder auf das Blattwerk in Form wässriger Dispersionen oder Emulsionen aufgebracht werden, die etwa 0,1 bis einige Prozent Wirkstoff enthalten. Bei den in Wasser dispergierbaren oder emulgierbaren Zubereitungen handelt es sich entweder um Feststoffe, nämlich um übliche benetzbare Pulver, oder um Flüssigkeiten, nämlich um bekannte emulgierbare Konzentrate. Benetzbares Pulver bestehen aus einem innigen feinverteilten Gemisch aus dem jeweiligen Thiadiazolylharnstoff, einem inertem Träger und oberflächenaktiven Mitteln. Die Konzentration des Thiadiazolylharnstoffs im benetzbaren Pulver beträgt gewöhnlich etwa 10 bis 90%. Als inerte Träger werden normalerweise Attapulgittone, Montmorillonittone,

Diatomeenerden oder gereinigte Silicate verwendet. Als oberflächenaktive Mittel, die etwa 0,5 bis 10% des benetzbaren Pulvers ausmachen, eignen sich beispielsweise die sulfonierten Lignine, die kondensierten Naphthalinsulfonate, die Naphthalinsulfonate, die Alkylbenzolsulfonate, die Alkylsulfate oder auch nichtionische oberflächenaktive Mittel, wie die Addukte von Äthylenoxid und Phenol.

Typische emulgierbare Konzentrate der neuen Verbindungen enthalten eine entsprechende Konzentration an Thiadiazolylharnstoff, beispielsweise etwa 10 bis 500 g pro l Flüssigkeit, in Form einer Lösung in einem inertem Träger, bei dem es sich um ein Gemisch aus einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel und Emulgiermitteln handelt. Beispiele hierzu geeigneter organischer Lösungsmittel sind die Aromaten, insbesondere die Xyrole, sowie die Erdölfraktionen, insbesondere die hochsiedenden naphthalinischen und olefinischen Anteile von Erdöl. Es lassen sich auch andere organische Lösungsmittel verwenden, wie die terpenischen Lösungsmittel oder die komplexen Alkohole, wie 2-Äthoxyäthanol. Als Emulgiermittel zur Herstellung emulgierbarer Konzentrate können die gleichen oberflächenaktiven Mittel verwendet werden, wie sie auch zur Herstellung benetzbarer Pulver eingesetzt werden.

Möchte man einen aktiven Thiadiazolylharnstoff auf den Boden auftragen, wie dies beispielsweise für eine Voraufbauwendung gilt, dann werden hierzu zweckmässigerweise granulat- oder pelletartige Formulierungen verwendet. Eine solche Formulierung enthält den Wirkstoff in auf einem granulatartigen inertem Träger, wie grobgemahlenem Ton, dispergierter Form. Die Teilchengrösse der Granulate beträgt normalerweise etwa 0,1 bis 3 mm, und die Teilchengrösse entsprechender Pellets liegt gewöhnlich zwischen etwa 3 und 12 mm. Die Herstellung entsprechender Granulate erfolgt normalerweise durch Lösen der jeweiligen Verbindung in einem wohlfeilen Lösungsmittel und anschliessenden Auftrag der Lösung auf den Träger in einem geeigneten Feststoffmischer. In einer etwas weniger wirtschaftlichen Weise kann man den jeweiligen Wirkstoff hierzu auch in einer teigartigen Masse verteilen, die aus feuchtem Ton oder einem anderen inertem Träger besteht, wobei man diese Masse anschliessend zur Herstellung des gewünschten granulatartigen Produkts trocknet und grob vermahlt. Die Herstellung von Pellets erfolgt durch Verarbeitung eines Pulvergemisches aus Träger und Wirkstoff in einer Pelletmühle.

Die Anwendung des erfindungsgemässen Mittels kann mit 45 in der Landwirtschaft hierzu üblichen Geräten erfolgen. Der Auftrag von in Wasser dispergierten Formulierungen auf die Erde oder auf das Blattwerk erfolgt am besten unter Verwendung von Sprühgeräten, die von Hand getragen, auf einem Traktor montiert sein, selbst angetrieben oder geschleppt werden können. Granulatartige Formulierungen lassen sich durch alle hierzu üblichen Dosierungsapplikatoren anwenden. Das jeweilige Bedienungspersonal einer solchen Vorrichtung muss nur darauf achten, dass sich pro Flächeneinheit Land diejenige Menge Formulierung ergibt, die zur gewünschten Auftragsmenge des jeweiligen Thiadiazolylharnstoffs führt, und dass die Formulierung gleichförmig über die zu behandelnde Fläche verteilt wird.