

Brevet N°

84395

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 29 septembre 1982

Titre délivré : 57.000.1983



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND BERG- (1)
KAMEN, 170-178 Müllerstrasse, à 1000 BERLIN 65, Allemagne
Fédérale, représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agis- (2)
sant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce vingt-neuf septembre 1982 quatre-vingt-deux (3)
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
"1, 2, 3-Thiadiazol-5-yl-harnstoff-derivate, Verfahren zur (4)
Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende
Mittel mit wuchsregulatorischer und entblätternder Wirkung".

2. la délégation de pouvoir, datée de BERLIN le 23 juillet 1982
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le 29 septembre 1982

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):
voir au verso (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet déposée(s) en (7) Allemagne Fédérale
le 1er octobre 1981 (No. P. 31.39.505.8) (8)

au nom de la déposante (9)
domicile élit(ellent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, bld. Royal (10)

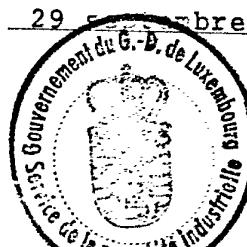
solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à // mois. (11)
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du:

29 septembre 1982

à 15 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,

p.d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représente par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt
en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)
pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

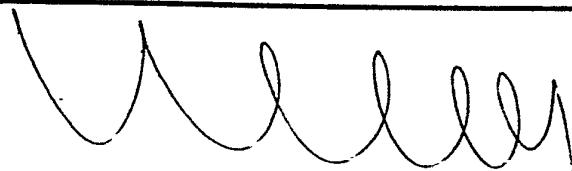
- 1.- Hans-Rudolf KRÜGER, Kulmbacher Strasse 15, à 1000 BERLIN 30,
Allemagne Fédérale
- 2.- Friedrich ARNDT, Mühlenfeldstrasse 10, à 1000 BERLIN 28,
Allemagne Fédérale
- 3.- Reinhard RUSCH, Wildkanzelweg 29, à 1000 BERLIN 28, Allemagne
Fédérale

BEANSPRUCHUNG DER PRIORITY

der Patent/GbM./ - Anmeldung

In : DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Vom : 1. Oktober 1981



PATENTANMELDUNG

in

Luxemburg

Anmelder: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND BERGKAMEN

Betr.: "1,2,3-Thiadiazol-5-yl-harnstoff-derivate, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel mit wuchsregulatorischer und entblätternder Wirkung".

Der Text enthält:

Eine Beschreibung: Seite 1 bis 7
gefolgt von:

Patentansprüchen : Seite 8 bis 39

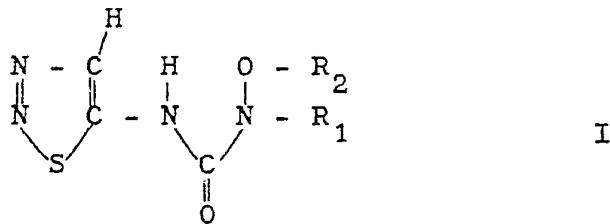


5 Die Erfindung betrifft neue 1,2,3-Thiadiazol-5-yl-harnstoff-
derivate, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen so-
wie diese enthaltende Mittel mit wuchsregulatorischer und
entblätternder Wirkung.

10 1,2,3-Thiadiazol-5-yl-harnstoff-derivate mit wuchsregulato-
rischer und entblätternder Wirkung sind bereits bekannt
(DE-OS 2 214 632; DE-OS 2 506 690). Trotz ausgezeichneter
Wirkung des hiervon in die Praxis als Baumwollentblätte-
rungsmittel eingeführten 1-Phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-
15 yl)-harnstoffs besteht der Wunsch, dessen Wirkung zu ver-
vollkommen oder sogar zu übertreffen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Zurverfü-
gungstellung neuer 1,2,3-Thiadiazol-5-yl-harnstoff-derivate,
20 welche das strukturanehme praxisbekannte Baumwollentblätte-
rungsmittel insbesondere in der entblätternden Wirkung über-
treffen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch 1,2,3-
25 Thiadiazol-5-yl-harnstoff-derivate der allgemeinen Formel

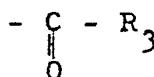


30

in der

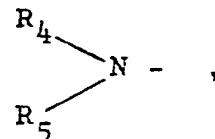
R₁ einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-
Alkyl und/oder Halogen und/oder C₁-C₆-Alkoxy und/oder die
Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituier-
35 ten aromatischen Kohlenwasserstoffrest und R₂ Wasserstoff,
ein einwertiges Metalläquivalent, einen gegebenenfalls sub-
stituierten C₁-C₆-Alkylrest, einen C₃-C₆-Alkenyl- oder
Alkinylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aryl-C₁-C₂-
alkylrest oder den Rest

5



bedeuten, worin

R₃ Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₁₀-Alkylrest, einen C₂-C₆-Alkenylrest, einen C₂-C₆-Alkinylrest, einen Aryl-C₁-C₂-alkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl substituierten C₃-C₈-cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl und/oder Halogen und/oder C₁-C₆-Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest, einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest, eine C₁-C₆-Alkoxygruppe, eine C₃-C₆-Alkenyl- oder Alkinylloxygruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryloxygruppe, eine C₁-C₄-Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe oder eine Aminogruppe



darstellt, in der

R₄ und R₅ gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff C₁-C₆-Alkyl, Aryl oder ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, die Nitrogruppen und/oder die Trifluormethylgruppe substituiertes Aryl bedeuten.

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich hervorragend zur Entblätterung von Baumwollpflanzen und übertreffen hierin überraschenderweise sowohl das bekannte Mittel analoger Konstitution als auch andere praxisbekannte Mittel gleicher Wirkungsrichtung. Der Einsatz von Pflückmaschinen für die Kapselernte wird hierdurch erheblich verbessert.

40
L
Formular-Nr.: 14600

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Brunn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstädt · Dr. Horst Witte
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-100 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Poststreck-Konto: Berlin-Wes 1175-12 · Bankleitzahl 100 102 10
Berliner Commerzbank AG Berlin, Konto-Nr. 106 7006 00, Bankleitzahl 100 400 0
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5006, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft – Frankfurter Bank –, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 oder Pflanzenteile werden hierdurch in vorteilhafter Weise sowohl leichter zugänglich gemacht als auch in ihrer Reife erheblich beschleunigt. Bei entsprechenden Umweltbedingungen bilden so behandelte Pflanzen später wieder gesundes, normales Blattwerk aus.

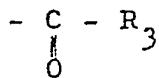
10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen verzögern insbesondere das vegetative Wachstum. Allgemein kann der erzielte Effekt als Retardation bezeichnet werden. Es wird angenommen, daß eine Änderung des Hormonhaushaltes der Pflanze verursacht wird. Die Steuerung des natürlichen Wachstums ist visuell zu erkennen durch Veränderung der Größe, der Formgebung, der Farbe oder der Struktur der behandelten Pflanze oder irgendeiner ihrer Teile.

20 Beispielhaft werden folgende Entwicklungsänderungen der Pflanze genannt; die außer der Entblätterung durch die erfindungsgemäßen Verbindungen verursacht werden können:
Hemmung des vertikalen Wachstums,
Hemmung der Wurzelentwicklung,
25 Anregung des Knospenaustriebes oder der Bestockung,
oder auch totale Hemmung des Austriebes,
Intensivierung der Bildung von Pflanzenfarbstoffen.

30 Die Verbindungen können in verschiedener Weise auf die verschiedenen Pflanzenteile wie das Saatgut, die Wurzeln, den Stamm, die Blätter, die Blüten und die Früchte aufgebracht werden. Es können auch Spritzungen vor dem Auflauf beziehungsweise Austrieb der Pflanzen oder nach dem Auflauf beziehungsweise Austrieb derselben vorgenommen werden. Gegen eine Reihe von Unkräutern einschließlich Buschwerk können die Hemmeffekte in solcher Weise auftreten, daß sie zur Unkrautbekämpfung genutzt werden können.

5 Die Aufwandmengen für die gewünschte Regulierung des Pflanzenwachstums betragen bei Flächenbehandlung in der Regel 0,05 bis 5 kg Wirkstoff/ha. In bestimmten Fällen können diese Grenzen nach unten und nach oben überschritten werden.
10 Die Art und Weise der wuchsregulierenden Wirkung ist indessen abhängig vom Behandlungszeitpunkt, von der Behandlungsart, von der Pflanzenart und von der Konzentration.

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich in den beschriebenen Wirkungen insbesondere diejenigen aus, bei 15 denen in der oben angeführten allgemeinen Formel I R₁ einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie zum Beispiel Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Fluorphenyl, 2-Nitrophenyl oder 2-Methoxyphenyl und R₂ Wasserstoff, ein 20 einwertiges Metalläquivalent wie zum Beispiel ein Alkalimetallatom, vorzugsweise ein Lithium-, Natrium- oder Kalium-atom, ein entsprechendes Äquivalent eines zweiwertigen Metalls, zum Beispiel ein Calcium- oder Magnesiumatom, gegebenenfalls C₁-C₆-substituierte Alkylreste wie zum Beispiel Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 2-Chloräthyl, 3-Chlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl oder 2-Phenoxyäthyl, C₃-C₆-Alkenyl- oder Alkinylreste wie zum Beispiel 2-Propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, oder 2-Propinyl, gegebenenfalls substituierte Aryl-C₁-C₂-Alkylreste wie zum Beispiel Benzyl, 2-Chlorbenzyl, 3-Chlorbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 3,4-Dichlorbenzyl oder den Rest 25 30

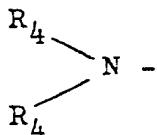


35 bedeuten, worin

R₃ Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte C₁-C₁₀-Alkylreste, wie zum Beispiel Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Heptyl, n-Nonyl, n-Decyl, Chlor-methyl, Fluormethyl, 2-Chloräthyl, 1-Chloräthyl, Dichlor-methyl, Phenoxy-methyl, 1-Phenoxyäthyl, 2-Phenoxyäthyl,

40

5 (2,4-Dichlorphenoxy)-methyl, C₂-C₆-Alkenylreste und C₂-
C₆-Alkinylreste, wie zum Beispiel 2-Butenyl, Vinyl, 2-
Methyl-2-propenyl, Propen-1-yl, Äthynyl, aromatisch-aliphati-
tische Kohlenwasserstoffreste, wie zum Beispiel Benzyl, 4-
Chlorbenzyl, C₃-C₈-cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste
10 wie zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder
Methylcyclohexyl, aromatische Kohlenwasserstoffreste wie
zum Beispiel Phenyl, 3-Chlorphenyl, 2-Chlorphenyl, 4-Chlor-
phenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl,
15 4-Methylphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 2-Methoxy-
phenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Furyl,
C₁-C₆-Alkoxyreste, wie zum Beispiel Methoxy, Äthoxy, Pro-
poxy, Isopropoxy oder n-Butoxy, C₃-C₆-Alkenyl- oder Alkinyl-
reste, wie zum Beispiel 2-Propenyloxy, 2-Butenyloxy oder
20 2-Propinyloxy, Aryloxyreste wie zum Beispiel Phenoxy oder
4-Chlorphenoxy, C₁-C₄-Alkylthioreste, wie zum Beispiel
Methylthio, Äthylthio oder Propylthio, Arylthioreste, wie
zum Beispiel Phenylthio oder 4-Chlorphenylthio oder eine
Aminogruppe



darstellt, in der

R₄ und R₅ gleich oder verschieden sind und jeweils Wasser-
stoff, Methyl, Phenyl oder 4-Chlorphenyl bedeuten.

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein,
in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen ange-
wendet werden. Gegebenenfalls können andere Entblätterungs-,
Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem
gewünschten Zweck zugesetzt werden, beispielsweise herbizid
35 wirksame Mischungspartner Wirkstoffe aus der Gruppe der
Triazine, Aminotriazole, Anilide, Diazine, Uracile, aliphati-
tische Carbonsäure und Halogencarbonsäuren, substituierte
Benzoesäuren und Aryloxycarbonsäuren, Hydrazide, Amide,

5 Nitrile, Ester solcher Carbonsäuren, Carbamidsäure- und Thiocarbamidsäureester, Harnstoffe, 2,3,6-Trichlorbenzyl-oxypropanöl, rhodanhaltige Mittel und andere Zusätze.

10 Unter anderen Zusätzen sind zum Beispiel auch nicht phytotoxische Zusätze zu verstehen, die mit Herbiziden eine synergistische Wirkungssteigerung ergeben können, wie unter anderem Netzmittel, Emulgatoren, Lösungsmittel und ölige Zusätze.

15 Das erfindungsgemäße Mittel kann als weitere Komponenten vorzugsweise die folgenden Wuchsregulatoren und/oder Entblätterungsmittel enthalten:

Auxin,

α-(2-Chlorphenoxy)-propionsäure,

20 4-Chlorphenoxyessigsäure,

2,4-Dichlorphenoxyessigsäure,

Indolyl-3-essigsäure,

Indolyl-3-buttersäure,

α-Naphthylessigsäure,

25 β-Naphthoxyessigsäure,

Naphthalacetamid,

N-m-Tolylphthalylamidsäure,

Gibberelline,

S,S,S-Tri-n-butyl-trithiophosphorsäureester,

30 Cytokinine,

2-Chloräthylphosphonsäure,

2-Chlor-9-hydroxyfluoren-9-carbonsäure,

2-Chloräthyl-trimethylammoniumchlorid,

N,N-Dimethylaminobernsteinsäureamid,

35 2-Isopropyl-4-trimethylammonio-5-methylphenylpiperidin-1-carbonsäureesterchlorid,

Phenyl-isopropylcarbamat,

3-Chlorphenyl-isopropylcarbamat,

Äthyl-2-(3-chlorphenylcarbamoyloxy)-propionat,

40 Maleinsäurehydrazid,

- 14 -

h
Formular-Nr.: 1439-1

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Brunn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Kannse · Karl Otto Mittelstädt · Dr. Horst Witte
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 55 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5006, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 2,3-Dichlorisobuttersäure,
 Di-(methoxythiocarbonyl)-disulfid,
 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridylium-dichlorid,
 3,6-Endoxohexahydrophthalsäure,
 3-Amino-1,2,4-triazol,
10 1,2,3-Thiadiazolyl-5-yl-harnstoffderivate,
 1-(2-Pyridyl)-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff,
 2-Butylthio-benzthiazol,
 2-(2-Methylpropylthio)-benzthiazol,
 3,4-Dichlorothiazol-5-carbonsäure,
15 2,3-Dihydro-5,6-dimethyl-1,4-dithiin-1,1,4,4-tetroxid,
 Arsensäure,
 Cacodylsäure,
 Chlorat, vorzugsweise Calciumchlorat, Kaliumchlorat,
 Magnesiumchlorat oder Natriumchlorat,
20 Calciumcyanamid,
 Kaliumjodid,
 Magnesiumchlorid,
 Abietinsäure,
 Nanol.

25 Zweckmäßig werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder
 deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern,
 Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Sus-
 pensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trä-
 gerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebe-
 nenfalls Netz-, Haft-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfs-
 mitteln, angewandt.

35 Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel Wasser,
 aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol,
 Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylformamid,
 weiterhin Mineralölfraktionen.

40 Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralerden, zum Bei-
 spiel Tonsil, Silicagel, Talkum, Kaolin. Attapulgit, Kalk-

5 stein, Kieselsäure, und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen, zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyoxyäthylen-alkylphenoläther, 10 Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

15 Der Anteil des beziehungsweise der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 5 bis 95 Gewichtsprozente Wirkstoffe, etwa 95 bis 5 Gewichtsprozente flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozente oberflächenaktive Stoffe.

20 Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 100 bis 5000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low Volume- und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist 25 ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Zur Herstellung der Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

30 A. Spritzpulver

a) 80 Gewichtsprozent Wirkstoff
15 Gewichtsprozent Kaolin
5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf Basis des Natriumsalzes, des N-Methyl-N-oleyl-taurins und 35 des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure.

b) 50 Gewichtsprozent Wirkstoff
40 Gewichtsprozent Tonmineraleien
5 Gewichtsprozent Zellpech

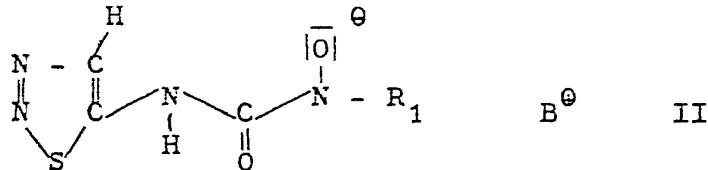
- 5 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure mit Alkylphenolpolyglycoläthern.
- c) 20 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 10 70 Gewichtsprozent Tonmineralien
- 5 Gewichtsprozent Zellpech
- 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure mit Alkylphenolpolyglycoläthern.
- 15 d) 5 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 80 Gewichtsprozent Tonsil
- 10 Gewichtsprozent Zellpech
- 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der
- 20 Basis eines Fettsäurekondensationsproduktes.

B. Emulsionskonzentrat

- 20 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 40 Gewichtsprozent Xylol
- 25 35 Gewichtsprozent Dimethylsulfoxid
- 5 Gewichtsprozent Mischung von Nonylphenolpolyoxyäthylen oder Calciumdodecylbenzolsulfonat.

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen können zum Beispiel hergestellt werden, indem man

A) Metallverbindungen der allgemeinen Formel



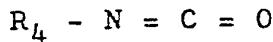
mit Acylhalogeniden der allgemeinen Formel



oder

- 17 -

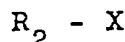
5 mit Isocyanaten der allgemeinen Formel



IV

oder

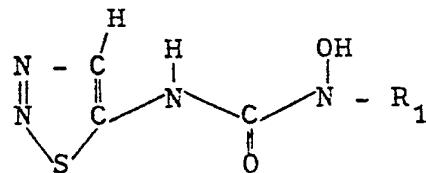
mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel



V

10 oder

B) 1-Hydroxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoffe der allgemeinen Formel



VI

15

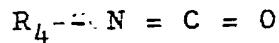
in Gegenwart von säurebindenden Mitteln mit Acylhalogeniden der allgemeinen Formel



III

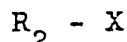
20 oder

mit Isocyanaten der allgemeinen Formel



IV

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, oder mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel

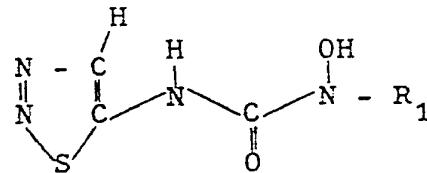


V

25 reagieren lässt

oder

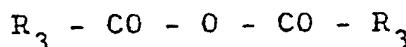
C) 1-Hydroxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoffe der allgemeinen Formel



VI

30

mit Säureanhydriden der allgemeinen Formel



VII,

35

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die oben angeführte Bedeutung haben,
X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom und B ein einwertiges Metalläquivalent, vorzugsweise ein Natrium-,

- 18 -

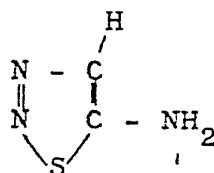
L
Formular-Nr.: 1439-8

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Brönn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstädt · Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-100 Berlin 65 · Postfach 66 00 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-131, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG Berlin, Konto-Nr. 108 7000 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG Berlin, Konto-Nr. 241 5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank — Berlin,
Konto-Nr. 14-32, Bankleitzahl 100 202 00

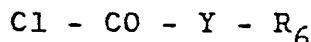
- 5 Kalium- oder Lithiumatom, bedeuten,
oder indem man - sofern R₂ Wasserstoff bedeutet -
D) 5-Amino-1,2,3-thiadiazol der Formel

10

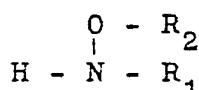


VIII

- a) mit Chlorameisensäureestern der allgemeinen Formel



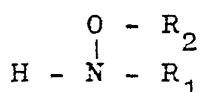
in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, wie zum Beispiel Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Pyridinbasen, in organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Methylenchlorid oder Dimethylformamid, bei Temperaturen von 0°C bis 60°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, reagieren lässt und darauf mit Hydroxylamin-derivaten der allgemeinen Formel



IX,

gelöst in einem organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Aceton, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran oder Acetonitril, bei Temperaturen zwischen 50° und 150°C, vorzugsweise bei Siedetemperatur des Lösungsmittels, zur Reaktion bringt oder

b) zunächst mit Phosgen in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, wie zum Beispiel N,N-Dimethylanilin, unter Bildung des entsprechenden Isocyanats oder Carbamoylchlorids umsetzt und anschließend mit einem Hydroxylamin-derivat der allgemeinen Formel

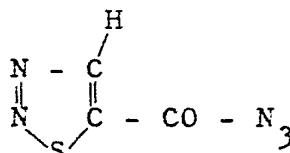


IX

zur Reaktion bringt

oder

E) indem man 1,2,3-Thiadiazol-5-carbonsäureazid der Formel



X

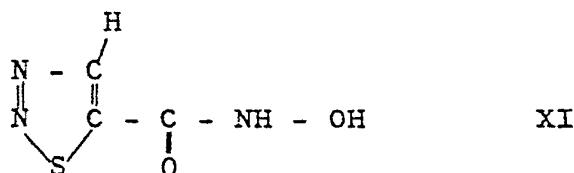
- 19 -

5 mit einem Hydroxylamin-derivat der allgemeinen Formel



10 in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Toluol, Xylool, Benzol, Dioxan oder Cyclohexanon, bei Temperaturen von 20° bis 180°C, vorzugsweise bei Siedetemperaturen des Reaktionsgemisches, reagieren läßt,
oder

F) indem man 1,2,3-Thiadiazol-5-carbohydroxamsäure der Formel



15 mit einem Säurehalogenid der allgemeinen Formel

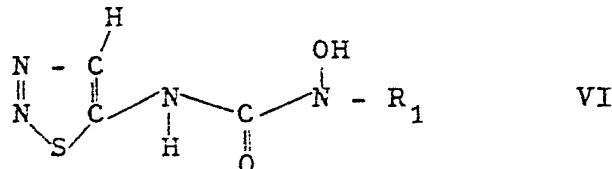


20 und einem Hydroxylamin-derivat der allgemeinen Formel



25 in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Acetonitril oder Toluol, in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, wie beispielsweise Triäthylamin, Pyridin oder Natriumcarbonat, umsetzt, wobei R₁ und R₂ die obige Bedeutung haben, X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, Y ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom, R₆ einen C₁-C₅-Alkylrest, zum Beispiel Methyl oder Äthyl, oder einen Arylrest, zum Beispiel den Phenylrest und R₇ einen gegebenenfalls substituierten Aryl- beziehungsweise Alkylsulfonylrest, beispielsweise Phenylsulfonyl, 4-Tolylsulfonyl, 4-Bromphenylsulfonyl, 4-Chlorphenylsulfonyl, 4-Nitrophenylsulfonyl, Methylsulfonyl, Äthylsulfonyl oder Benzylsulfonyl darstellen, oder daß man - im Falle daß R₂ ein einwertiges Metalläquivalent bedeutet -

30 G) 1-Hydroxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoffe der allgemeinen Formel



5 mit Metallverbindungen der allgemeinen Formel

B Z

XIII,

gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels, wie zum Beispiel Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methanol oder Dimethylformamid, wobei R₁ und B die oben angeführte Bedeutung haben und Z Wasserstoff, Hydroxyl, niederes Alkoxy oder die Aminogruppe darstellt.

Die Ausgangsprodukte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Umsetzung der Reaktionspartner erfolgt zwischen 0° und 120°C, im allgemeinen jedoch zwischen Raumtemperatur und Rückflußtemperatur des entsprechenden Reaktionsgemisches.

20 Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 72 Stunden.

Zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen werden die Reaktanden in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt. Geeignete Reaktionsmedien sind gegenüber den Reaktanden inerte Lösungsmittel. Die Wahl der Lösungs- beziehungsweise Suspensionsmittel richtet sich nach dem Einsatz der entsprechenden Alkyl- beziehungsweise Acylhalogenide, der Isocyanate, der angewandten Säureakzeptoren und der Metallverbindungen. Als Lösungs- beziehungsweise Suspensionsmittel seien beispielsweise genannt Äther, wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petroläther, Cyclohexan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol und Xylol, Carbonsäurenitrile, wie Acetonitril, und Carbonsäureamide, wie Dimethylformamid.

Als Säureakzeptoren eignen sich organische Basen, wie zum Beispiel Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin und Pyridinbasen

-21-

5 oder anorganische Basen, wie Oxide, Hydroxide und Carbonate der Erdalkali- und Alkalimetalle. Flüssige Basen wie Pyridin können gleichzeitig als Lösungsmittel eingesetzt werden.

10 Die nach den oben genannten Verfahren hergestellten erfundungsgemäßen Verbindungen können nach üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise durch Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels bei normalem oder verminderter Druck oder durch Ausfällen mit Wasser.

15 20 25 Die erfundungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel farb- und geruchlose kristalline Körper dar, die schwerlöslich in Wasser und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind, mäßig bis gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, Ketonen, wie Aceton, Carbonsäureamiden, wie Dimethylformamid, Sulfoxiden wie Dimethylsulfoxid, Carbonsäurenitrilen, wie Acetonitril, und niederen Alkoholen, wie Methanol und Äthanol.

25 30 Als Lösungsmittel zur Umkristallisation bieten sich insbesondere Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Toluol, Acetonitril und Essigester an.

30 Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfundungsgemäßen Verbindungen.

BEISPIEL 1

1-Hydroxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff

35 In einem dreifach tubulierten 1 l Rundkolben mit Thermometer und Rührer wird eine Lösung von 7,25 g (0,105 Mol) Natriumnitrit in 100 ml Wasser mit 200 ml Toluol versetzt. Zu dieser Mischung wird innerhalb von 30 Minuten bei 0 bis 5°C eine Lösung aus 14,4 g (0,1 Mol) 1,2,3-Thiadiazol-5-carbonsäurehydrazid, 100 ml Wasser und 8 ml (ca. 0,1 Mol) konzentrierte Salzsäure getropft. Man röhrt 15 Minuten bei

-22-

Formular-Nr.: 1489-2

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Brunn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstaedt - Dr. Horst Witze!
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 263 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 102 7006 00, Bankleitzahl 100 400 0
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 0 bis 5°C nach, trennt die Toluolphase ab und trocknet diese über Magnesiumsulfat.

In einem dreifach tubulierten 1 l Rundkolben mit Rührer,
Thermometer und Rückflußkühler werden inzwischen 50 ml
Toluol auf 110°C vorgeheizt. Die getrocknete 1,2,3-thia-
diazol-5-carbonsäureazidlösung und eine Lösung von 11,0 g
(0,11 Mol) Phenylhydroxylamin in 200 ml Toluol werden
gleichzeitig, aber separat, innerhalb von 15 Minuten so zu-
getropft, daß die Innentemperatur bei 100 bis 110°C gehal-
ten wird. Man röhrt noch 10 Minuten unter Rückfluß nach be-
endeter Zugabe nach, wobei bereits schwach gelb gefärbte
Kristalle sich abscheiden, und kühlt dann auf 5°C ab; saugt
die Kristalle ab, die mit 50 ml diisopropyläther digeriert,
im Vakuum bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wer-
den.

Ausbeute: 19,6 g = 82,9 % der Theorie

Fp.: 177°C (Zersetzung)

DC: Laufmittel = Essiger R_f-Wert: 0,445

Analyse: Berechnet C 45,76 % H 3,41 % N 23,72 % S 13,54%
 Gefunden C 45,67 % H 3,29 % N 23,54 % S 13,19%

BEISPIEL 2

1-Phenyl-1-propionyloxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff

9,43 g (0,04 Mol) 1-Hydroxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff werden unter Zugabe von 6,15 ml (0,044 Mol) Triäthylamin in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. Hierzu wird unter Kühlung bei 20°C eine Lösung von 3,46 ml (0,04 Mol) Propionylchlorid in 10 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 5 Minuten getropft und anschließend eine Stunde nachgerührt. Nach Absaugen des Niederschlages wird das Filtrat eingeengt und der Rückstand in 150 ml Äther aufgenommen. Die Ätherphase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, wiederum eingeengt und der Rückstand mit Diisopropyläther digeriert.

- 23 -

5 Ausbeute: 8,2 g = 70,1 % der Theorie
Fp.: 115°C (Zersetzung)
DC: Laufmittel = Essigester R_f-Wert: 0,475
Analyse: Berechnet C 49,30 % H 4,14 % N 19,17 %
Gefunden C 49,42 % H 4,23 % N 19,19 %

10

BEISPIEL 3

1-Methylcarbamoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff

15 4,72 g (0,02 Mol) 1-Hydroxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff werden in 40 ml Tetrahydrofuran suspendiert und mit 1,19 ml (0,02 Mol) Methylisocyanat versetzt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Triäthylamin erhält man eine klare Lösung und nach weiteren 10 Minuten scheiden sich bereits Kristalle ab. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur stehengelassen, dann werden die Kristalle abgesaugt und mit Diisopropyläther digeriert.

Ausbeute: 4,7 g = 80,1 % der Theorie

Fp.: 135°C (Zersetzung)

25 DC: Laufmittel = Essigester R_f-Wert: 0,290
Analyse: Berechnet: C 45,04% H 3,78% N 23,88%
Gefunden : C 45,57% H 3,77% N 24,29%

30

BEISPIEL 4

1-Methoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff

35 7,1 g (0,03 Mol) 1-Hydroxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff werden in 75 ml Tetrahydrofuran weitgehend gelöst und mit 1,44 g (0,03 Mol) einer 50 %igen Dispersion von Natriumhydrid in Öl vorsichtig versetzt. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur bis zum Ende der Gasentwicklung nachgerührt, dann werden 1,9 ml (0,03 Mol) Methyljodid hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 30 Minuten auf 60°C erwärmt.

5 Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeengt, mit 100 ml Eiswasser vorsichtig versetzt; dann werden die resultierenden schmierigen Kristalle mit 50 ml Diisopropyläther digeriert und bei 40°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

10 Ausbeute: 3,8 g = 50,7 % der Theorie

Fp.: 163 - 164°C (Zersetzung)

DC: Laufmittel = Essigester R_f-Wert: 0,45

Analyse: Berechnet: C 47,99% H 4,04% N 22,39%

Gefunden: C 47,80% H 4,03% N 21,98%

15

In analoger Weise lassen sich die folgenden erfindungsähnlichen Verbindungen herstellen.

	Name der Verbindungen	Physikalische Konstante
20	1-Acetoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 155°C (Zersetzung)
25	1-Äthoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 167-168°C (Zersetzung)
	1-Phenyl-1-phenylcarbamoyloxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 115°C (Zersetzung)
	1-Chloracetoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 70°C (Zersetzung)
	1-Benzylxyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 130°C (Zersetzung)
30	1-Isobutyryloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 85°C (Zersetzung)
	1-Butyryloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 127°C (Zersetzung)
	1-Benzoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 165°C (Zersetzung)
35	1-(2-Chlorbenzoyloxy)-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 113°C (Zersetzung)
	1-Dimethylcarbamoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 102°C (Zersetzung)
	1-Phenyl-1-propoxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 134 - 136°C (Zersetzung)

	<u>Name der Verbindungen</u>	<u>Physikalische Konstante</u>
5	1-Cyclopropylcarbonyl-3-phenyl-1-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 139°C
10	1-(2,2-Dimethylpropionyl)-3-phenyl-1-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 245°C (Zersetzung)
	1-Decylcarbonyl-3-phenyl-1-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	n_D^{20} : 1,5401
15	1-Cyclohexylcarbonyl-3-phenyl-1-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 135 - 136°C
	1-Formyl-3-phenyl-1-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	Fp.: 155 - 157°C (Zersetzung).
20	Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen zur Erläuterung der Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen, die in Form der oben angeführten Zubereitungen erfolgte.	
	<u>BEISPIEL 5</u>	
25	Im Gewächshaus wurden die in der Tabelle aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Aufwandmenge von 5 kg Wirkstoff/ha dispergiert in 600 Liter Wasser/ha auf die Testpflanzen Sinapis (Si), Solanum (So), Beta (Be), Gossypium (Go), Hordeum (Ho), Zea Mays (Ze), Loliuum (Lo) und Setaria (Se) im Vor- (V) und Nachauflaufverfahren (N) gespritzt. 3 Wochen nach der Behandlung wurde das Behandlungsergebnis bonitiert, wobei	
	0 = keine Wirkung	
30	1-2 = wuchsregulatorische Effekte in Form von intensiver Färbung der Primärblätter	
	Retardation	
	Wuchsdepression und Verkleinerung der Blätter	
35	geringere Wurzelentwicklung	
	3-4 = die unter 1-2 beschriebenen Effekte treten besonders stark auf	
	bedeuten.	

35 30 25 20 15 10 5

Erfindungsgemäße Verbindungen	S ₁ V/N	S ₀ V/N	B _e V/N	G ₀ V/N	H _O V/N	Z _e V/N	L _O V/N	S _e V/N
1-Hydroxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	4/3	4/3	4/4	3/4	1/1	2/1	3/3	3/4
1-Acetoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	2/3	3/2	3/3	3/4	2/1	2/2	3/3	3/4
1-Methoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	4/3	4/2	2/3	2/3	0/0	1/0	3/1	3/3
1-Athoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	0/3	0/1	1/3	0/3	0/0	0/0	2/0	1/3
1-Methylcarbamoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	3/2	1/2	3/3	2/3	2/1	2/1	2/2	3/4
1-Phenyl-1-phenylcarbamoyloxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	1/3	1/3	3/3	3/4	1/0	1/0	3/3	3/3
1-Chloracetoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	1/3	1/3	3/3	2/4	1/1	1/1	3/1	2/3
1-Phenyl-1-propionyloxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	3/3	3/3	4/3	3/4	2/1	1/2	3/3	3/3
1-Benzoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	0/2	0/2	0/3	0/3	0/1	1/0	1/1	1/3
1-Isobutyryloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	3/3	3/3	3/3	3/4	3/2	2/2	3/3	3/4
1-Butyryloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	3/3	3/3	2/3	2/3	1/3	1/1	3/2	2/4
1-Benzoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	3/3	3/3	3/3	3/3	1/1	1/1	3/2	2/3
1-(2-Chlorbenzoyloxy)-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	3/3	3/3	3/3	3/3	1/1	1/1	3/2	2/1

5
10
15
20
25
30
35

Formular-Nr.: 1439-8

Erfindungsgemäße Verbindungen	<i>s_i</i> V/N	<i>s_o</i> V/N	<i>B_e</i> V/N	<i>G_o</i> V/N	<i>H_o</i> V/N	<i>Z_e</i> V/N	<i>L_o</i> V/N	<i>S_e</i> V/N
-------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

1-Dimethylcarbamoyloxy-1-phenyl-
3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harn-
stoff

1-Phenyl-1-propoxy-3-(1,2,3-
thiadiazol-5-yl)-harnstoff

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hennse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 55 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 102 7005 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5

BEISPIEL 6

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzen vor dem Auflaufen mit den genannten erfindungsgemäßen Mitteln in einer Aufwandmenge von 3kg Wirkstoff/ha behandelt. Die

10 Mittel wurden zu diesem Zweck mit 500 Liter Wasser/ha gleichmäßig auf den Boden ausgebracht, 3 Wochen nach der Behandlung wurde bonitiert nach dem Boniturschema

0 - 10, wobei

0 - 3 = starke

15 4 - 7 = mittlere und

8 - 10 = keine Wuchshemmung

bedeuten.

Abhängig von Pflanzenart und Wirkstoff ergaben sich Hemm-effekte unterschiedlicher Größenordnung und Verwendbarkeit.

20

25

30

35

3 kg
Wirkstoff/ha

	Brassica	1	0	1	1	0	1
10	Solanum	1	2	2	1	5	4
	Allium	3	3	2	3	3	8
	Cucumis	1	0	2	0	0	0
	Medicago	2	1	0	2	4	2
	Phaseolus	5	3	2	2	9	8
15	Helianthus	2	0	5	2	0	5
	Stellaria media	1	0	3	1	1	2
	Abutilon theophrastii	0	0	1	0	0	1
	Matricaria chamomilla	1	0	0	0	0	0
20	Viola tricolor	1	0	0	0	0	1
	Centaurea cyanus	5	0	0	1	2	3
	Amaranthus retroflexus	0	1	2	0	0	1
	Galium aparine	2	5	0	0	-	-
25	Chrysanthemum segetum	1	0	1	1	0	0
	Ipomea purpurea	2	10	6	6	7	9
	Fagopyrum esculentum	5	10	7	3	-	-
30	Avena fatua	3	3	4	3	3	5
	Alopecurus myosuroides	3	4	6	3	1	5
	Echinochloa crus galli	1	3	2	2	0	2
	Setaria italica	4	3	4	3	3	6
35	Digitaria sanguinalis	1	1	3	3	1	1
	Cyperus esculentus	6	10	5	4	7	9
	Sorghum halepense	1	5	3	6	3	5
40	Poa annua	3	1	2	2	2	3
	Unbehandelt	10	10	10	10	10	10

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hennemann
 Dr. Heinz Hennse · Karl Otto Mittelstädtneic · Dr. Horst Witzel
 Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
 Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
 Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
 Poststempel-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
 Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 105 7006 00, Bankleitzahl 100 400 04
 Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241 5008, Bankleitzahl 100 700 00
 Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
 Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 222 00

5

3 kg
Wirkstoff/ha

- 30 -

1-Benzyloxy-1-
phenyl-3-(1,2,3-
thiadiazol-5-yl)-
harnstoff

1-(2-Chlorbenzoyl-
oxy)-1-phenyl-3-
(1,2,3-thiadiazol-
5-yl)-harnstoff

1-Dimethylcarb-
amoyloxy-1-phenyl-
3-(1,2,3-thiadiazol-
5-yl)-harnstoff

1-Phenyl-1-prop-
oxy-3-(1,2,3-thia-
diazol-5-yl)-
harnstoff

1-Isobutyryl-1-
phenyl-3-(1,2,3-
thiadiazol-5-yl)-
harnstoff

	Brassica	1	1	1	0	0
10	Solanum	4	9	5	5	1
	Allium	8	6	5	3	3
	Cucumis	0	1	0	0	0
	Medicago	2	9	5	0	1
	Phaseolus	8	10	10	10	4
15	Helianthus	5	8	2	7	0
	Stellaria media	2	0	0	0	0
	Abutilon theophrastii	1	6	1	1	0
	Matricaria chamomilla	0	0	0	0	0
20	Viola tricolor	1	1	1	0	0
	Centaurea cyanus	3	7	1	1	0
	Amaranthus retroflexus	1	0	1	0	0
	Galium aparine	-	-	-	-	-
25	Chrysanthemum segetum	0	0	0	0	0
	Ipomea purpurea	9	10	10	10	8
	Fagopyrum esculentum	-	-	-	-	-
	Avena fatua	5	10	5	8	2
30	Alopecurus myosuroides	5	8	7	8	3
	Echinochloa crus galli	5	5	5	3	0
	Setaria italica	6	6	7	5	2
	Digitaria sanguinalis	1	1	1	1	1
35	Cyperus esculentus	9	10	10	10	10
	Sorghum halepense	5	10	6	8	2
	Poa annua	3	8	5	7	1
40	Unbehandelt	10	10	10	10	10

- 31 -

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
 Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mitteistenscheid · Dr. Horst Witzel
 Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
 Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
 Handelsregister: AG Charlottenburg 53 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 66 · Postfach 66 03 11
 Postreced-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 100
 Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
 Berliner Discount-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 247 5008, Bankleitzahl 100 700 00
 Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
 Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5

3 kg
Wirkstoff/ha

	Brassica	0	0	1	1
10	Solanum	1	3	1	2
	Allium	1	10	3	3
	Cucumis	0	1	0	0
	Medicago	3	8	3	3
	Phaseolus	3	3	5	5
15	Helianthus	0	3	0	0
	Stellaria media	0	0	1	1
	Abutilon theophrastii	0	0	0	0
	Matricaria chamomilla	0	0	0	0
20	Viola tricolor	0	0	0	0
	Centaurea cyanus	0	2	0	1
	Amaranthus retroflexus	0	0	0	0
	Galium aparine	-	-	-	-
25	Chrysanthemum segetum	0	0	0	0
	Ipomea purpurea	8	8	4	5
	Fagopyrum esculentum	-	-	4	3
	Avena fatua	2	5	3	4
30	Alopecurus myosuroides	1	3	2	2
	Echinochloa crus galli	0	1	1	1
	Setaria italica	1	5	1	3
35	Digitaria sanguinalis	0	2	1	1
	Cyperus esculentus	8	10	10	10
	Sorghum halepense	3	10	4	3
	Poa annua	1	2	1	1
40	Unbehandelt	10	10	10	10

5 BEISPIEL 7

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzen nach dem Auflaufen mit den genannten erfindungsgemäßen Mitteln in einer Aufwandmenge von 1 kg beziehungsweise 3 kg Wirkstoff/ha behandelt.

10

Die Mittel wurden zu diesem Zweck mit 500 Liter Wasser/ha gleichmäßig auf die Testpflanzen ausgebracht. 14 Tage nach der Behandlung wurde bonitiert nach dem Boniturschema 0 bis 10, wobei

15

0 - 3 = starke Wuchshemmung

4 - 7 = mittlere Wuchshemmung

8 - 10 = keine Wuchshemmung

20

bedeuten. Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Mittel eine große Anzahl von Pflanzen im Wuchs unterschiedlich hemmen.



25

30

35

- 33 -

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handeisregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postsparkonto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG Berlin, Konto-Nr. 241 5002, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

	kg Wirkstoff/ha	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
5													
	1-Benzoylcarbamoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-												
	3-(1,2,3-thiadiazolo-5-yl)-harmstoffe												
10													
	1-Dimethylcarbamoyloxy-1-phenyl-												
	3-(1,2,3-thiadiazolo-5-yl)-harmstoffe												
15													
	1-Benzoylcarbamoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-												
	thiadiazolo-5-yl)-harmstoffe												
20													
	1-Phenyl-1-propionyloxy-3-												
	(1,2,3-thiadiazolo-5-yl)-harmstoffe												
25													
	1-Athoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-												
	thiadiazolo-5-yl)-harmstoffe												
30													
	1-Methoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-												
	thiadiazolo-5-yl)-harmstoffe												
35													
	1-Hydroxy-1-phenyl-3-(1,2,3-												
	thiadiazolo-5-yl)-harmstoffe												

5

10

15

20

25

30

35

1-Phenyl-1-propoxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harmstoff

1-Isobutyryloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harmstoff

	kg Wirkstoff/ha	3	3
Allium	8	2	2
Cucumis	1	1	1
Medicago	5	1	1
Phaseolus	3	4	4
Glycine	10	7	7
Helianthus	3	2	0
Stellaria media	4	0	0
Abutilon	0	0	4
Matricaria chamomilla	2	0	0
Viola tr.	0	0	0
Centaurea cyanus	4	0	0
Amaranthus retroflexus	0	0	0
Galium aparine	8	10	8

Formular-Nr.: 1439340

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hammann
Dr. Heinz Hannse · Karl Ottó Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 23 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100-52-15
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5

10

15

20

25

30

35

1-Phenyl-1-propoxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff

1-Isobutyryloxy-1-phenyl-3-harnstoff

kg Wirkstoff/ha	3	3
<i>Chrysanthemum segetum</i>	4	1
<i>Ipomoea purpurea</i>	5	0
<i>Fagopyrum es.</i>	4	0
<i>Avena</i>	7	9
<i>Alopecurus</i>	7	9
<i>Echinochloa crus galii</i>	5	7
<i>Setaria italica</i>	0	4
<i>Digitaria sanguinalis</i>	7	5
<i>Cyperus es.</i>	8	10
<i>Sorghum halepense</i>	9	8
<i>Poa annua</i>	6	8
Unbehandelt	10	10

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Brunn · Hans-Jürgen Hammann
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witze
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwarzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241 5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 232 00

5 BEISPIEL 8

Baumwollpflanzen im Stadium von 5 bis 7 entwickelten Laubblättern wurden mit nachstehend angegebenen erfindungsgemäßen Verbindungen dispergiert in 500 Liter Wasser/ha behandelt (Wiederholung 4-fach). Drei Wochen später wurde der Prozentsatz abgeworfener Blätter festgestellt. Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

	Erfindungsgemäße Verbindungen	Dosis in g Wirkstoff/ha	Entblätterung in %
15	1-Hydroxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	81
20	1-Acetoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	91
25	<u>VERGLEICHSMITTEL</u> S,S,S-Tri-n-butyl-trithiophosphorsäureester	500	50
30			
35			

5

BEISPIEL 9

Baumwollpflanzen im Stadium von 5 entwickelten Laubblättern wurden mit nachstehend angegebenen erfindungsgemäßen Verbindungen dispergiert in 500 Liter Wasser/ha behandelt (Wiederholung 4-fach). Zwei Wochen später wurde der Prozentsatz abgeworfener Blätter festgestellt. Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

10

15

	<u>Erfindungsgemäße Verbindung</u>	<u>Dosis in g Wirkstoff/ha</u>	<u>Entblätterung in %</u>
--	------------------------------------	--------------------------------	---------------------------

1-Hydroxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff

40

50

20

VERGLEICHSMITTEL

1-Phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff

40

40

25

S,S,S-Tri-n-butyl-trithiophosphorsäureester

40

9

30

35

5

BEISPIEL 10

Baumwollpflanzen im Stadium von 4 bis 6 entwickelten Laubblättern wurden mit nachstehend angegebenen erfindungsgemäßigen Verbindungen dispergiert in 500 Liter Wasser/ha (Wiederholung 4-fach). Einige Tage später wurde der Prozentsatz abgeworfener Blätter festgestellt. Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

	Erfindungsgemäße Verbindungen	Dosis in g Wirkstoff/ha	Entblätterung in %
15	1-Hydroxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	90
	1-Actoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	85
	1-Methoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	70
20	1-Äthoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	75
	1-Methylcarbamoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	85
	1-Phenyl-phenylcarbamoyloxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	80
25	1-Chloracetoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	90
	1-Phenyl-1-propionyloxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	90
	1-Benzylxyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	71,4
30	1-Isobutyryloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	81,0
	1-Butyryloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	75
	1-Benzoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	90
35	1-(2-Chlorbenzoyloxy)-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	90
	1-Dimethylcarbamoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	70
	1-Phenyl-1-propoxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff	500	70
40	<u>VERGLEICHSMITTEL</u>		
	2,3-Dihydro-5,6-dimethyl-1,4-dithiin-1,1,4,4-tetraoxide	500	10,5

Formular-Nr.: 1439-94-1

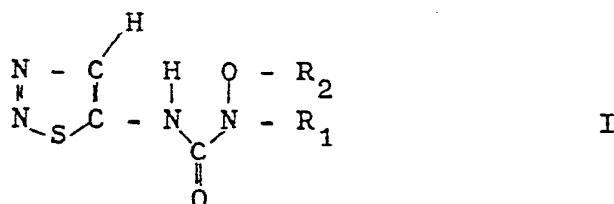
Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstaedt · Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 H.R.B. 283 u. AG Kamen H.R.B. 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 109 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 109 100 00
Berliner Discount-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241 5008, Bankleitzahl 109 100 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Erfindung betrifft neue
1,2,3-Thiadiazol-5-yl-harnstoff-derivate der allgemeinen
Formel

5



10

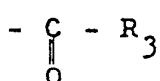
in der

R₁ einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl und/oder Halogen und/oder C₁-C₆-Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest und

15

R₂ Wasserstoff, ein einwertiges Metalläquivalent, einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₆-Alkylrest, einen C₃-C₆-Alkenyl- oder Alkinylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aryl-C₁-C₂-alkylrest oder den Rest

20



bedeuten, worin

25

R₃ Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₁₀-Alkylrest, einen C₂-C₆-Alkenylrest, einen Aryl-C₁-C₂-alkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl substituierten C₃-C₈-cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl und/oder Halogen und/oder C₁-C₆-Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest, einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest, eine C₁-C₆-Alkoxygruppe, eine C₃-C₆-Alkenyl- oder Alkinyl-oxygruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryloxygruppe, eine C₁-C₄-Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe oder eine

30

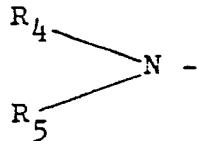
- 41 -

Formular-Nr.: 1498-8

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mitteisterscheid · Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 DC, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5006, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 Aminogruppe



10 darstellt, in der

R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff C_1-C_6 -Alkyl, Aryl oder ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_6 -Alkyl, Halogen, C_1-C_6 -Alkoxy, die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituiertes Aryl darstellen,

Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel mit wuchsregulatorischer und entblätternder Wirkung.

20



25

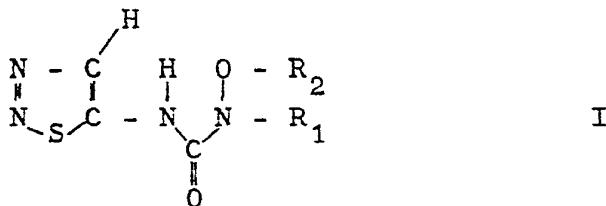
30

35

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. 1,2,3-Thiadiazol-5-yl-harnstoff-derivate der allgemeinen
Formel

5

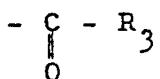


10

in der

R_1 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C_1-C_6 -Alkyl und/oder Halogen und/oder C_1-C_6 -Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest und
15 R_2 Wasserstoff, ein einwertiges Metalläquivalent, einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_6 -Alkylrest, einen C_3-C_6 -Alkenyl- oder Alkinylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aryl- C_1-C_2 -alkylrest oder den Rest

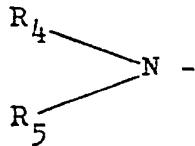
20



bedeuten, worin

R_3 Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_{10} -Alkylrest, einen C_2-C_6 -Alkenylrest, einen Aryl- C_1-C_2 -alkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C_1-C_6 -Alkyl substituierten C_3-C_8 -cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C_1-C_6 -Alkyl und/oder Halogen und/oder C_1-C_6 -Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest, einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest, eine C_1-C_6 -Alkoxygruppe, eine C_3-C_6 -Alkenyl- oder Alkinyl-oxygruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryloxygruppe, eine C_1-C_4 -Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe oder eine

5 Aminogruppe

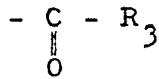


10 darstellt, in der

R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff C_1-C_6 -Alkyl, Aryl oder ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_6 -Alkyl, Halogen, C_1-C_6 -Alkoxy, die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituiertes Aryl bedeuten.

2. 1,2,3-Thiadiazol-5-yl-harnstoff-derivate gemäß Anspruch 1, worin

R_1 Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Fluorphenyl, 2-Nitrophenyl oder 2-Methoxyphenyl und R_2 Wasserstoff, ein Alkalimetallatom, ein Äquivalent eines Calcium- oder Magnesiumatoms, Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 2-Chloräthyl, 3-Chlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl, 2-Phenoxyäthyl, 2-Propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Propinyl, Benzyl, 2-Chlorbenzyl, 3-Chlorbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 3,4-Dichlorbenzyl oder den Rest



bedeuten, worin

R_3 Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Heptyl, n-Nonyl, n-Decyl, Chlormethyl, Fluormethyl, 2-Chloräthyl, 1-Chloräthyl, Dichlormethyl, Phenoxyäthyl, 2-Phenoxyäthyl, (2,4-Dichlorphenoxy)-methyl, 2-Butenyl, Vinyl, 2-Methyl-2-propenyl, Propen-1-yl, Äthinyll, Benzyl, 4-Chlorbenzyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Phenyl, 3-Chlorphenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl,

-3-

5 2-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 2-Furyl,
Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, 2-Propenyl-
oxy, 2-Butenyloxy, 2-Propinyloxy, Phenoxy, 4-Chlorphenoxy,
Methylthio, Äthylthio, Propylthio, Phenylthio, 4-Chlorphen-
ylthio oder eine Aminogruppe

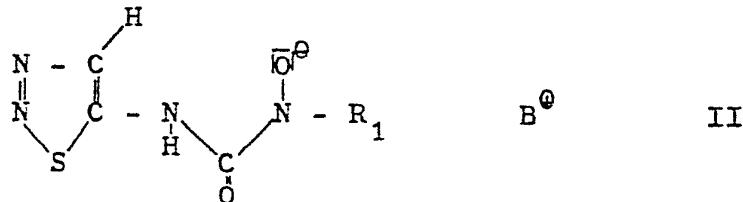


15 darstellt, in der R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind
und jeweils Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder 4-Chlorphenyl
bedeuten.

3. 1-Hydroxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff.
4. 1-Phenyl-1-propionyloxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff.
5. 1-Methylcarbamoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-
20 harnstoff.
6. 1-Methoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff.
7. 1-Acetoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff.
8. 1-Äthoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff.
9. 1-Phenyl-1-phenylcarbamoyloxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-
25 harnstoff.
10. 1-Chloracetoxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff.
11. 1-Benzylxyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff.
12. 1-Isobutyryloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-
harnstoff.
30 13. 1-Butyryloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff.
14. 1-Benzoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff.
15. 1-(2-Chlorbenzoyloxy)-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-
harnstoff.
35 16. 1-Dimethylcarbamoyloxy-1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-
harnstoff.
17. 1-Phenyl-1-propoxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff.
18. 1-Cyclopropylcarbonyl-3-phenyl-1-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-
harnstoff.
40 19. 1-(2,2-Dimethylpropionyl)-3-phenyl-1-(1,2,3-thiadiazol-5-
yl)-harnstoff.

- 5 20. 1-Decylcarbonyl-3-phenyl-1-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harn-
 stoff.
21. 1-Cyclohexylcarbonyl-3-phenyl-1-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-
 harnstoff.
22. 1-Formyl-3-phenyl-1-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoff.

10 23. Verfahren zur Herstellung von 1,2,3-Thiadiazol-5-yl-harn-
 stoff-derivaten gemäß Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß man
 A) Metallverbindungen der allgemeinen Formel



mit Acylhalogeniden der allgemeinen Formel



oder

mit Isocyanaten der allgemeinen Formel



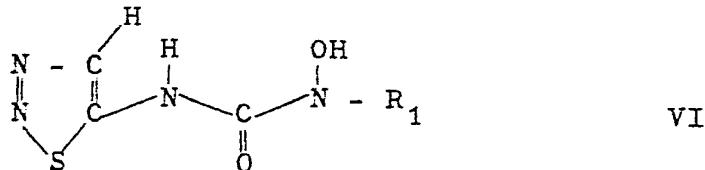
oder

mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel



umsetzt oder

B) 1-Hydroxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoffe der allgemeinen Formel



35 in Gegenwart von säurebindenden Mitteln mit Acylhalogeniden der allgemeinen Formel



oder

5 mit Isocyanaten der allgemeinen Formel



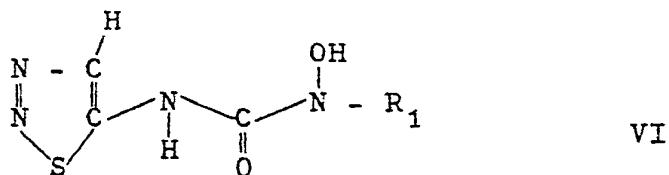
gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder mit
Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel



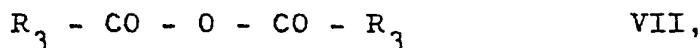
10 reagieren lässt

oder

- c) 1-Hydroxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoffe der
allgemeinen Formel



15 mit Säureanhydriden der allgemeinen Formel

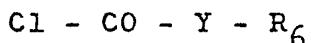


20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umsetzt,
worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die oben angeführte Bedeutung
haben, X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom
und B ein einwertiges Metalläquivalent, vorzugsweise ein
Natrium-, Kalium- oder Lithiumatom, bedeuten,
oder indem man - sofern R_2 Wasserstoff bedeutet -

- 25 D) 5-Amino-1,2,3-thiadiazol der Formel



30 a) mit Chlorameisensäureestern der allgemeinen Formel

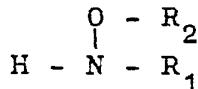


in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, in organischen
Lösungsmitteln reagieren lässt und darauf mit
Hydroxylamin-derivaten der allgemeinen Formel



gelöst in einem organischen Lösungsmittel zur Reaktion
bringt oder

- 5 b) zunächst mit Phosgen in Gegenwart eines säurebindenden Mittels unter Bildung des entsprechenden Isocyanats oder Carbamoylchlorids umsetzt und anschließend mit einem Hydroxyamin-derivat der allgemeinen Formel

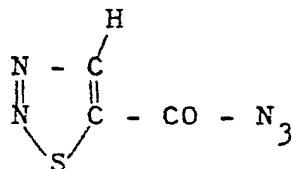


IX

zur Reaktion bringt

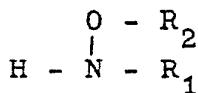
oder

- E) indem man 1,2,3-Thiadiazol-5-carbonsäureazid der Formel



X

mit einem Hydroxylamin-derivat der allgemeinen Formel

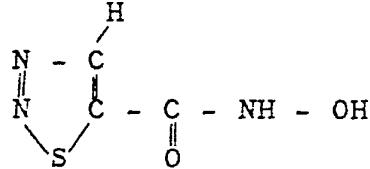


IX

in einem inerten organischen Lösungsmittel reagieren lässt

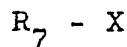
oder

- F) indem man 1,2,3-Thiadiazol-5-carbohydroxamsäure der Formel



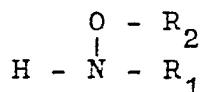
XI

mit einem Säurehalogenid der allgemeinen Formel



XII

und einem Hydroxylamin-derivat der allgemeinen Formel



IX

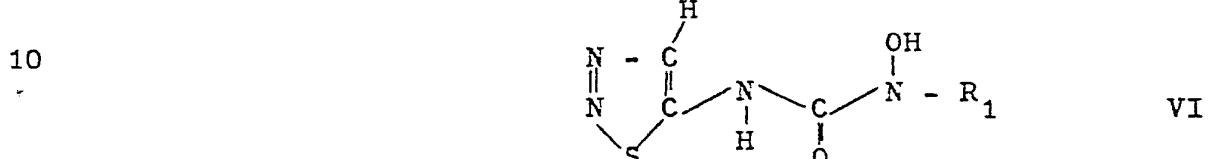
in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart von säurebindenden Mitteln umsetzt, wobei R_1 und R_2 die obige Bedeutung haben, X ein Halogenatom, Y ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, R_6 einen $\text{C}_1\text{-}\text{C}_5$ -Alkylrest oder einen Arylrest und R_7 einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Alkylsulfonylrest darstellen,

-7-

[Handwritten mark]
Formular-Nr.: 1439-9

5 oder daß man - im Falle daß R_2 ein einwertiges Metall-
äquivalent bedeutet -

G) 1-Hydroxy-3-(1,2,3-thiadiazol-5-yl)-harnstoffe der all-
gemeinen Formel



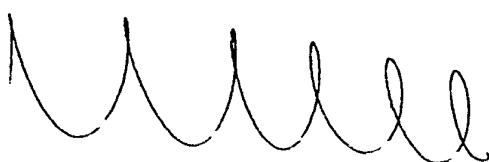
mit Metallverbindungen der allgemeinen Formel

B Z XIII,

15 gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels um-
setzt, wobei R_1 und B die oben angeführte Bedeutung ha-
ben und Z Wasserstoff, Hydroxyl, niederes Alkoxy oder
die Aminogruppe darstellt.

20 24. Wuchsregulatorische und entblätternde Mittel, gekennzeich-
net durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung gemäß
den Ansprüchen 1 bis 22.

25 25. Mittel gemäß Anspruch 24 in Mischung mit Träger und/oder
Hilfsstoffen.



30

35