

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. April 2009 (30.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/053058 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 47/36 (2006.01) C07C 311/65 (2006.01)
C07D 251/16 (2006.01) A01P 13/00 (2006.01)

Rodenbach (DE). HESS, Martin [DE/DE]; Buchenweg
83, 55128 Mainz (DE). SCHREIBER, Dominique
[FR/DE]; Holbeinstrasse 37/04, 60596 Frankfurt (DE).
ROSINGER, Christopher [GB/DE]; Am Hochfeld 33,
65719 Hofheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/008947

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. Oktober 2008 (22.10.2008)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

07020807.9 24. Oktober 2007 (24.10.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-No-
bel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WALDRAFF, Chris-
tian [DE/DE]; Franz-Lehar-Weg 7, 61118 Bad Vilbel
(DE). MÜLLER, Klaus-Helmut [AT/DE]; Solfstrasse 19,
40593 Düsseldorf (DE). GESING, R.F. Ernst [DE/DE];
Trillser Graben 4, 40699 Erkrath-Hochdahl (DE).
DITGEN, Jan [DE/DE]; Burgstrasse 26, 60316 Frank-
furt (DE). FEUCHT, Dieter [DE/DE]; Am Burggraben
7a, 65760 Eschborn (DE). KRÄHMER, Hansjörg;
Kantstrasse 20, 65719 Hofheim (DE). HILLS, Martin
[GB/DE]; Am Itzelgrund 5b, 65710 Idstein (DE). BON-
FIG-PICARD, Georg [DE/DE]; Landwehr 29, 63517

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: SALTS OF 2-iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl)carbamoyl]benzenesulfon-
AMIDE, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF AS HERBICIDES AND PLANT GROWTH
REGULATORS

(54) Bezeichnung: SALZE DES 2-iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzol-
SULFONAMIDS, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG, SOWIE DEREN VERWENDUNG ALS HERBIZIDE UND
PFLANZENWACHSTUMSREGULATOREN

(57) Abstract: The invention relates to salts of 2-iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl)carbamoyl]benzenesulfon-
amide, to methods for the production thereof, and use thereof as herbicides, in particular as herbicides for selectively combating
undesired harmful plants in useful plant cultures, permanent crops or uncultivated land, and as plant growth regulators, by
themselves, or with safeners and/or combined with other herbicides, use thereof for combating undesired harmful plants (such as
unwanted grasses and weeds) in specific plant cultures or as plant protection regulators, with simultaneous and/or sequential use,
either as a finished formulation or as a tank mix.

(57) Zusammenfassung: Diese Erfindung betrifft Salze des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]ben-
zolsulfonamids, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung als Herbizide, insbesondere als Herbizide zur selektiven
Bekämpfung unerwünschter Schädipflanzen in Nutzpflanzenkulturen, Dauerkulturen oder Nichtkulturland, sowie als Pflanzenwachs-
tumsregulatoren allein, oder mit Safenern und/oder in Kombination mit anderen Herbiziden, deren Anwendung zur Bekämpfung
unerwünschter Schädipflanzen (wie beispielsweise Unkräuter/Ungräser) in speziellen Pflanzenkulturen oder als Pflanzenschutzregu-
latoren bekannt ist, bei gleichzeitiger und/oder sequentieller Anwendung, entweder als Fertigformulierung oder als Tankmix.

WO 2009/053058 A2

Salze des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren

5

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft Salze des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung als Herbizide, insbesondere als Herbizide zur selektiven Bekämpfung unerwünschter Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen, Dauerkulturen oder Nichtkulturland, sowie als Pflanzenwachstumsregulatoren allein, oder mit Safenern und/oder in Kombination mit anderen Herbiziden, deren Anwendung zur Bekämpfung unerwünschter Schadpflanzen (wie beispielsweise Unkräuter/Ungräser) in speziellen Pflanzenkulturen oder als Pflanzenschutzregulatoren bekannt ist, bei gleichzeitiger und/oder sequentieller Anwendung, entweder als Fertigformulierung oder als Tankmix.

Es ist bekannt, daß substituierte Phenylsulfonylharnstoffe, herbizide Eigenschaften aufweisen. Dabei handelt es sich z.B. um Phenylderivate, die einfach oder mehrfach substituiert sind (z.B. US 4127405, WO 9209608, BE 853374, WO 9213845, EP 84020, WO 9406778, WO 02072560, US 4169719, US4629494, DE 4038430). Aus WO 2006/114220 ist weiterhin bekannt, dass am Phenylring iodierte Sulfonamide herbizide Eigenschaften aufweisen.

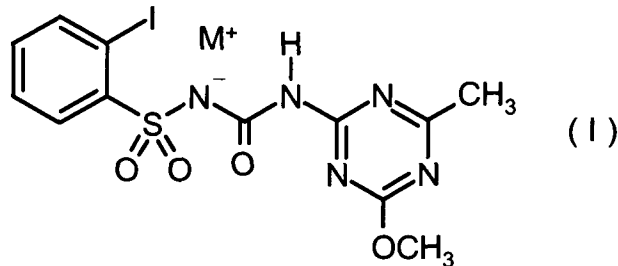
25

Überraschenderweise wurden nun gefunden, dass Salze des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, sich besonders vorteilhaft als Herbizide und/oder Pflanzenwachstumsregulatoren eignen.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit agrochemisch wirksame Salze des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids.

Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



5

wobei

das Kation (M^+)

(a) ein Ion der Alkalimetalle, bevorzugt Lithium, Natrium, Kalium, oder

(b) ein Ion der Erdalkalimetalle, bevorzugt Calcium und Magnesium, oder

10

(c) ein Ion der Übergangsmetalle, bevorzugt Mangan, Kupfer, Zink und Eisen, oder

(d) ein Ammonium-Ion, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome, durch gleiche oder

15

verschiedene Reste aus der Gruppe (C_1 - C_4)-Alkyl, Hydroxy-(C_1 - C_4)-Alkyl, (C_3 - C_6)-Cycloalkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy-(C_1 - C_4)-alkyl, Hydroxy-(C_1 - C_4)-alkoxy-(C_1 - C_4)-alkyl, (C_1 - C_6)-Mercaptoalkyl, Phenyl oder Benzyl substituiert sind, wobei die zuvor genannten

Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder

20

verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, wie F, Cl, Br oder I, Nitro, Cyano, Azido, (C_1 - C_6)-Alkyl, (C_1 - C_6)-Haloalkyl, (C_3 - C_6)-Cycloalkyl, (C_1 - C_6)-Alkoxy, (C_1 - C_6)-Haloalkoxy und Phenyl substituiert sind, und wobei jeweils zwei Substituenten am N-Atom zusammen gegebenenfalls einen unsubstituierten oder

25

substituierten Ring bilden, oder

(e) ein Phosphonium-Ion, oder

(f) ein Sulfonium-Ion, bevorzugt Tri-((C_1 - C_4)-alkyl)-sulfonium, oder

(g) ein Oxonium-Ion, bevorzugt Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-oxonium, oder
(h) eine gegebenenfalls einfach oder mehrfach annellierte
und/oder durch (C₁-C₄)-Alkyl substituierte gesättigte oder
ungesättigte/aromatische N-haltige heterocyclische ionische
5 Verbindung mit 1-10 C-Atomen im Ringsystem
ist.

Weiter bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen das Kation (M⁺)

- 10 (a) ein Ion der Alkalimetalle, bevorzugt Lithium, Natrium, Kalium,
oder
(b) ein Ion der Erdalkalimetalle, bevorzugt Calcium und
Magnesium, oder
(c) ein Ion der Übergangsmetalle, bevorzugt Mangan, Kupfer,
Zink und Eisen, oder
15 (d) ein Ammonium-Ion, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei
oder alle vier Wasserstoffatome, durch gleiche oder
verschiedene Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)-Alkyl, Hydroxy-(C₁-
C₄)-Alkyl, (C₃-C₄)-Cycloalkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl,
Hydroxy-(C₁-C₂)-alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, (C₁-C₂)-Mercaptoalkyl,
20 Phenyl oder Benzyl substituiert sind, wobei die zuvor genannten
Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder
verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, wie F, Cl, Br
oder I, Nitro, Cyano, Azido, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Haloalkyl, (C₃-
C₄)-Cycloalkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Haloalkoxy und Phenyl
25 substituiert sind, und wobei jeweils zwei Substituenten am N-
Atom zusammen gegebenenfalls einen unsubstituierten oder
substituierten Ring bilden, oder
(e) ein quartäres Phosphonium-Ion, bevorzugt Tetra-((C₁-C₄)-
alkyl)-phosphonium und Tetraphenyl-phosphonium, wobei die
30 (C₁-C₄)-Alkylreste und die Phenylreste gegebenenfalls einfach
oder mehrfach mit gleichen oder verschiedenen Resten aus der
Gruppe Halogen, wie F, Cl, Br oder I, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-

Haloalkyl, (C₃-C₄)-Cycloalkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy und (C₁-C₂)-Haloalkoxy substituiert sind, oder

(f) ein tertiäres Sulfonium-Ion, bevorzugt Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-sulfonium oder Triphenyl-sulfonium, wobei die (C₁-C₄)-Alkylreste und die Phenylreste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit gleichen oder verschiedenen Resten aus der Gruppe Halogen, wie F, Cl, Br oder I, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Haloalkyl, (C₃-C₄)-Cycloalkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy und (C₁-C₂)-Haloalkoxy substituiert sind, oder

(g) ein tertiäres Oxonium-Ion, bevorzugt Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-oxonium, wobei die (C₁-C₄)-Alkylreste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit gleichen oder verschiedenen Resten aus der Gruppe Halogen, wie F, Cl, Br oder I, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Haloalkyl, (C₃-C₄)-Cycloalkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy und (C₁-C₂)-Haloalkoxy substituiert sind, oder

(h) ein Kation aus der Reihe der folgenden heterocyclischen Verbindungen, wie beispielsweise Pyridin, Chinolin, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, 2,4-Dimethylpyridin, 2,5-Dimethylpyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 5-Ethyl-2-methylpyridin, Piperidin, Pyrrolidin, Morpholin, Thiomorpholin, Pyrrol, Imidazol, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) ist.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen das Kation (M⁺) ein Natrium-Ion, ein Kalium-Ion, ein Lithium-Ion, ein Magnesium-Ion, ein Calcium-Ion, ein NH₄⁺-Ion, ein (2-Hydroxyeth-1-yl)ammonium-Ion, Bis-N,N-(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium-Ion, Tris-N,N,N-(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium-Ion, ein Methylammonium-Ion, ein Dimethylammonium-Ion, ein Trimethylammonium-Ion, ein Tetramethylammonium-Ion ein Ethylammonium-Ion, ein Diethylammonium-Ion, ein Triethylammonium-Ion, ein Tetraethylammonium-Ion ein Isopropylammonium-Ion, ein Diisopropylammonium-Ion, ein Tetrapropylammonium-Ion, ein Tetrabutylammonium-

Ion, ein 2-(2-Hydroxyeth-1-oxy)eth-1-yl-ammonium-Ion, ein Di-(2-hydroxyeth-1-yl)-ammonium-Ion, ein Trimethylbenzylammonium-Ion, ein Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-sulfonium-Ion, oder ein Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-oxonium-Ion, ein Benzylammonium-Ion, ein 1-Phenylethylammonium-Ion, ein 2-Phenylethylammonium-Ion, ein

5 Diisopropylethylammonium-Ion, ein Pyridinium-Ion, ein Piperidinium-Ion, ein Imidazolium-Ion, ein Morpholinium-Ion, ein 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium-Ion ist.

Weiter bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen das Kation (M⁺) ein
10 Natrium-Ion, ein Kalium-Ion, ein Magnesium-Ion, ein Calcium-Ion, oder ein NH₄⁺-Ion ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen das Kation (M⁺) ein Natrium-Ion, ein Kalium-Ion oder ein NH₄⁺-Ion ist.

15

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen das Kation (M⁺) ein Natrium-Ion oder ein Kalium-Ion ist.

In Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln können die kohlenstoffhaltigen Reste
20 wie Alkyl, Alkoxy jeweils geradkettig oder verzweigt sein z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl.

Cycloalkyl bedeutet ein carbocyclisches, gesättigtes Ringsystem mit vorzugsweise 3-6 C-Atomen, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

25

Die Verbindungen der Formel (I) können je nach Art und Verknüpfung der Substituenten als Stereoisomere vorliegen. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomere, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere sind alle von der Formel (I) umfasst.

30 Sind beispielsweise eine oder mehrere Alkenylgruppen vorhanden, so können Diastereomere (Z- und E-Isomere) auftreten. Sind beispielsweise ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so können Enantiomere und

Diastereomere auftreten. Stereoisomere lassen sich aus den bei der Herstellung anfallenden Gemischen nach üblichen Trennmethode, beispielsweise durch chromatographische Trennverfahren, erhalten. Ebenso können Stereoisomere durch Einsatz stereoselektiver Reaktionen unter Verwendung optisch aktiver Ausgangs- und/oder Hilfsstoffe selektiv hergestellt werden. Die Erfindung betrifft somit auch alle Stereoisomeren, die von der allgemeinen Formel (I) umfasst, jedoch nicht mehr mit ihrer spezifischen Stereoform angegeben sind, und deren Gemische.

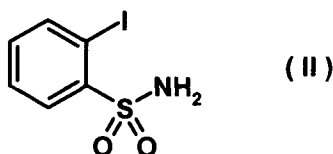
Die vorstehenden Beispiele für Reste oder Restebereiche, die unter die allgemeinen Begriffe wie "Alkyl" fallen, bedeuten keine vollständige Aufzählung. Die allgemeinen Begriffe umfassen auch die weiter unten angeführten Definitionen für Restebereiche in Gruppen bevorzugter Verbindungen, insbesondere Restebereiche, welche spezifische Reste aus den Tabellenbeispielen umfassen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- oder Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Salze, insbesondere von Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

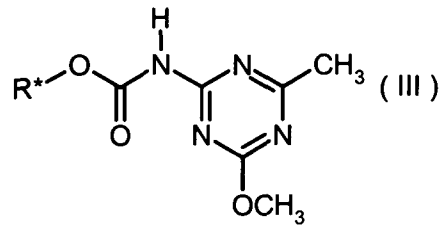
wobei man

a) 2-Iodbenzolsulfonamid (II)



mit einem heterocyclischen Carbamat der Formel (III)

7

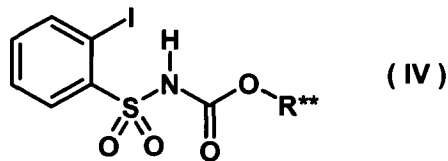


worin R* ein substituierter oder unsubstituierter (C₁-C₂₀)-Kohlenwasserstoffrest wie Aryl oder Alkyl, vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder
5 gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet,

umsetzt, oder

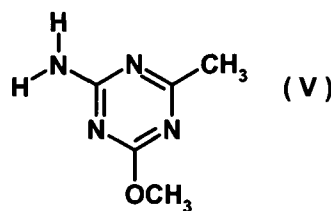
b) ein Sulfonylcarbammat der Formel (IV),

10



worin R** ein substituierter oder unsubstituierter (C₁-C₂₀)-Kohlenwasserstoffrest wie Aryl oder Alkyl, vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder
15 gegebenenfalls substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet,

mit einem 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-triazin der Formel (V)

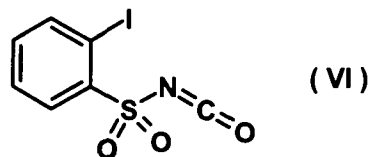


20

umsetzt, oder

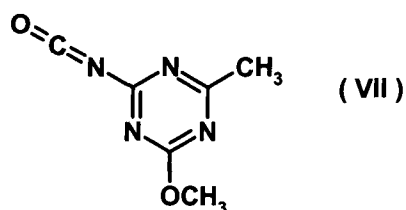
c) 2-Iodbenzolsulfonsäureisocyanat (VI)

8



mit dem Aminoheterocyclus der Formel (V) umgesetzt, oder

- 5 d) 2-Iodbenzolsulfonamid (II) mit dem Isocyanat (VII)



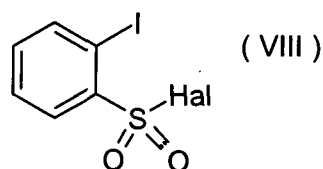
in Gegenwart einer Base umgesetzt, oder

10

- e) den Aminoheterocyclus der Formel (V) zunächst basenkatalysiert mit einem Kohlensäureester, z.B. Diphenylcarbonat, umgesetzt und das gebildete Intermediat in einer Eintopfreaktion mit 2-Iodbenzolsulfonamid (II) (siehe Variante a)) umgesetzt (vgl. JP1989221366), oder

15

- f) ein 2-Iodbenzolsulfonsäurehalogenid der Formel (VIII),



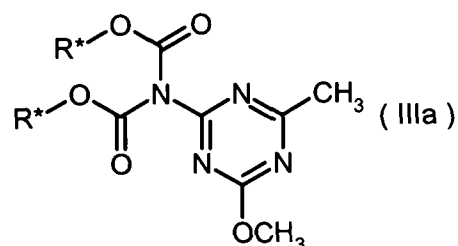
20

wobei Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor (VIIIa), oder Fluor (VIIIb), oder Brom (VIIIc) ist, mit einem Cyanat, beispielsweise einem Metallcyanat, insbesondere einem Alkalimetallcyanat, wie Natriumcyanat, zum Isocyanat der Formel (VI) oder einem solvatisierten (stabilisierten) Derivat davon umgesetzt, und anschließend mit dem Aminoheterocyclus der Formel (V)

umsetzt,

- g) 2-Iodobenzolsulfonamid (II) mit einem heterocyclischen Biscarbamat der Formel (IIIa),

5



worin R* ein substituierter oder unsubstituierter (C₁-C₂₀)-Kohlenwasserstoffrest wie Aryl oder Alkyl, vorzugsweise gegebenenfalls substituierendes Phenyl oder gegebenenfalls substituierendes (C₁-C₄)-Alkyl bedeutet, umsetzt (siehe WO 96/22284),

10

- h) 2-Iodobenzolsulfonamid (II) zunächst basenkatalysiert mit einem Kohlensäureester, z.B. Diphenylcarbamat, umsetzt und das gebildete Intermediat in einer Eintopfreaktion mit dem Aminoheterocyclus der Formel (V) (siehe Variante b)) umsetzt.

15

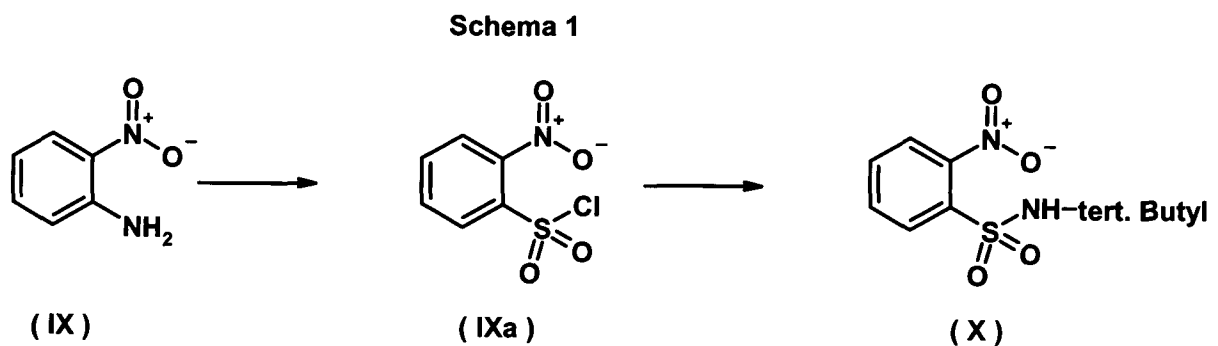
Die Umsetzung der Verbindungen der Formeln (II) und (III) gemäß Variante a) erfolgt vorzugsweise basenkatalysiert in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z.B. Dichlormethan, Acetonitril, Dioxan oder THF bei Temperaturen zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels, vorzugsweise bei Raumtemperatur. Als Base werden dabei beispielsweise organische Aminbasen, wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Alkali-tert.-butylat, wie z.B. NaO-tert.-butylat, oder Alkalihydroxide, wie z.B. NaOH, insbesondere bei R* = (subst.) Phenyl (vgl. EP-A-44 807), oder Trialkylaluminium wie Trimethylaluminium oder Triethylaluminium, letzter insbesondere bei R* = Alkyl (vgl. EP-A-166 516) verwendet. Die jeweilige Base wird dabei beispielsweise im Bereich von 1 bis 3 Moläquivalenten, bezogen auf die Verbindung der Formel (II), eingesetzt.

25

2-Iodbenzolsulfonylisocyanat ist eine neue Verbindung, die ebenso wie ihre Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind.

5

Man kann 2-Iodbenzolsulfonamid (II) z.B. erhalten, wie in den nachfolgenden Schemata 1 bis 7 gezeigt.



10

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2-Nitroanilin (IX) können, z.B. durch Diazotierung der Aminogruppe mit einem Alkalinitrit, wie z. B. Natriumnitrit, in Gegenwart von Salzsäure bei Temperaturen zwischen -10°C und 10°C und nachfolgendem Austausch der resultierenden Diazogruppe z. B. mit Schwefeldioxid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan oder Essigsäure, und in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. Kupfer(I)chlorid und/oder Kupfer(II)chlorid, bei Temperaturen zwischen -10°C und 50°C 2-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (IXa) erhalten werden (vgl. Meerwein, Chem. Ber. 1957, 90, 841) (Schema 1). Alternativ zur Verwendung von Schwefeldioxid kann auch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Natriummetabisulfit) als SO_2 -Quelle eingesetzt werden.

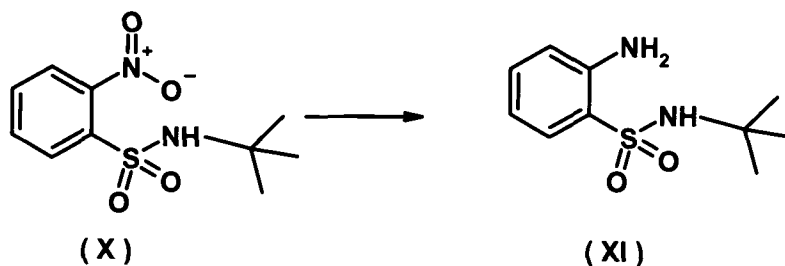
15

Durch Behandlung von (IXa) mit tert.-Butylamin kann N-tert.-Butyl-2-nitrobenzolsulfonamid (X) erhalten werden. Die Sulfonamidbildung wird beispielsweise in inerten Lösungsmitteln wie z.B. Dichlormethan, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Toluol oder Dimethylformamid (DMF) bei Temperaturen zwischen -70°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, vorzugsweise bei 25°C durchgeführt. Dabei kommt bevorzugt eine Aminmenge von 1.5 - 2.5 Äquivalenten bezogen auf das verwendete Sulfochlorid zum Einsatz.

20

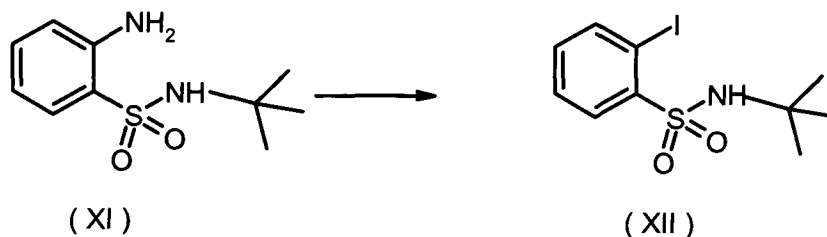
25

Schema 2



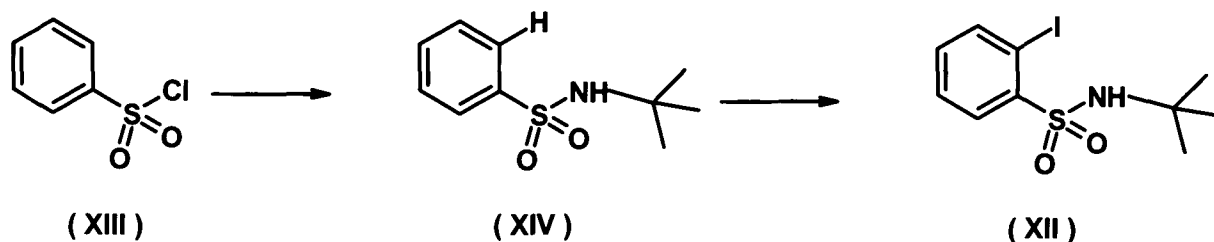
- Die Reduktion von (X) zu N-tert.-Butyl-2-aminobenzolsulfonamid (XI) erfolgt analog zu bekannten Methoden (vgl. hierzu Houben-Weyl, „Methoden der Organischen Chemie“, 4. Aufl. Bd. XI/1 S. 360 ff., Thieme Verlag Stuttgart, 1957) (Schema 2).

Schema 3



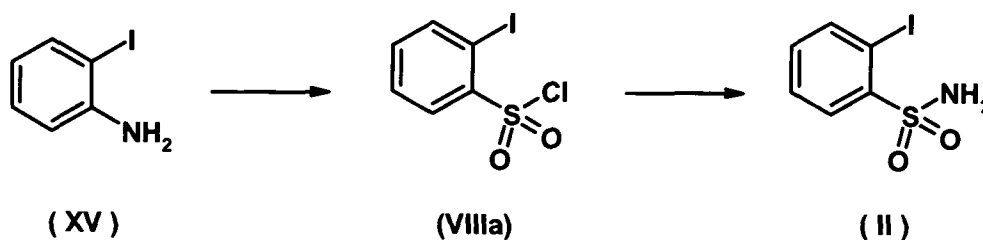
- Anilin (XI) kann unter üblichen Bedingungen für Diazotierungsreaktionen diazotiert und anschließend in N-tert.-Butyl-2-iodbenzolsulfonamid (XII) überführt werden. Beispielsweise erfolgt die Diazotierung in Gegenwart der Säure H^+X^- , wobei X^- vorzugsweise Cl^- , I^- oder HSO_4^- ist, in wässriger Lösung, gegebenenfalls unter Einsatz eines unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittels mit einem Nitrit. Beispielsweise diazotiert man mit einem Alkalimetallnitrit wie $NaNO_2$ (Natriumnitrit) in Mengen von 1.0 – 1.2 Mol Nitrit, vorzugsweise 1,01 – 1,05 Mol Nitrit, pro Mol Anilin (XI). Als Säuren eignen sich Mineralsäuren oder starke organische Säuren, bevorzugt sind Salzsäure, oder Schwefelsäure. Das Lösungsmittel ist Wasser oder eine Mischung aus Wasser und einem unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel. Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel zwischen $-5^\circ C$ und $50^\circ C$, vorzugsweise $10^\circ C$ bis $20^\circ C$.

Schema 5



N-tert.-Butyl-2-iodobenzosulfonsäureamid (XII) kann auch erhalten werden, indem man N-tert.-Butyl-benzosulfonsäureamid (XIV), welches durch Umsetzung von kommerziell erhältlichem Benzolsulfonsäurechlorid (XIII) mit tert.-Butylamin (siehe Schema 1) erhalten werden kann, mit einer metallorganischen Verbindung, wie z.B. Alkyl- oder Aryllithium, vorzugsweise *n*- oder *sec*-Butyllithium in Hexan, gegebenenfalls in Gegenwart eines (weiteren) inerten Verdünnungsmittels, wie z.B. Tetrahydrofuran, und unter Inertgasatmosphäre, wie z.B. unter Argon oder Stickstoff, bei Temperaturen zwischen -70°C und 20°C metalliert – d. h. das in (XIV) in ortho-Position zur SO_2NH -tert.-Butyl-Gruppe befindliche Wasserstoffatom durch ein Metallatom ersetzt – und dann im gleichen Reaktionsmedium mit Iod bei Temperaturen zwischen -100°C und 40°C , vorzugsweise zwischen -70°C und 20°C umsetzt, wodurch das Metallatom durch Iod ersetzt (Schema 5) wird (siehe hierzu auch: V. Snieckus et al., J. Org. Chem. 2001, 66, 3662 und Synlett 2000, (9), 1294).

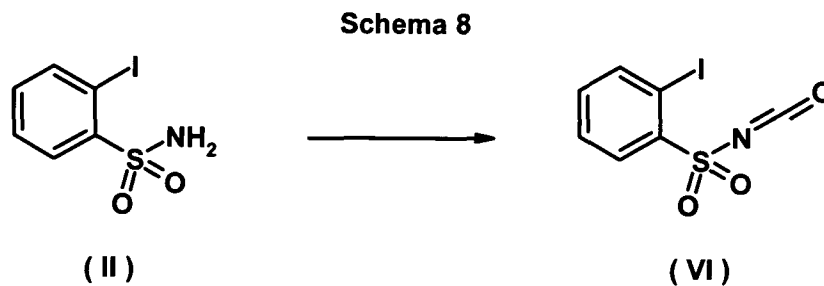
Schema 6



2-Iodobenzosulfonamid (II) kann auch erhalten werden (Schema 6), indem man 2-Iodobenzosulfonsäurechlorid (VIIIa), welches durch Diazotierung der Aminogruppe in 2-Iodanilin (XV) und nachfolgendem Austausch der resultierenden Diazogruppe durch eine Chlorsulfonylgruppe (wie in Schema 1 näher beschrieben) hergestellt wird,

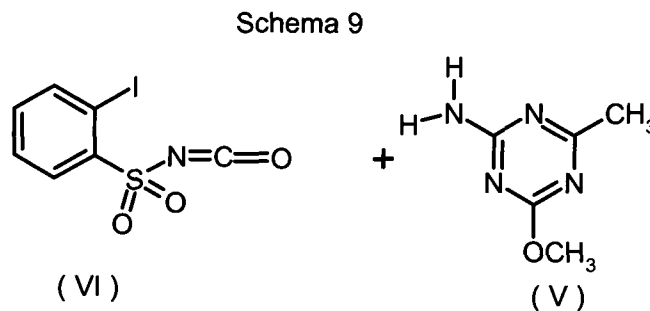
bevorzugt einem Diazabicyclo[2.2.2]octan, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, bei Temperaturen zwischen 80°C und 150°C umsetzt und nach Ende der Umsetzung gegebenenfalls die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck abdestilliert (Schema 8).

5



Die Umsetzung von 2-Iodbenzolsulfonylisocyanaten der Formel (VI) mit dem Aminotriazin der Formel (V) erfolgt z.B. nach bekannten Verfahren

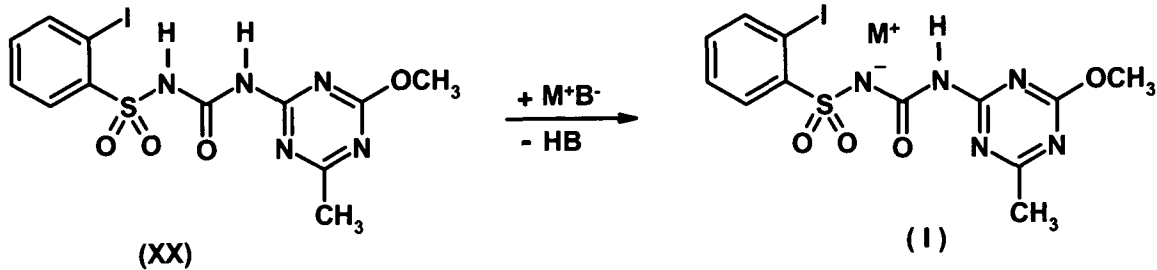
10 (vgl. WO 2003 091228) (Schema 9).



15 Die Isocyanate der allgemeinen Formel (VII) erhält man z.B. aus den Aminoheterocyclen des Typs (V) durch Behandlung mit Oxalylchlorid oder Phosgen (in Analogie nach Angew. Chem. 1971, 83, S. 407; EP 388 873). Die Umsetzung des Isocyanats des Typs (VII) mit 2-Iodbenzolsulfonamid (II) erfolgt z.B. in Analogie nach Variante c) (Schema 10).

Alkoxyanionen, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy oder t-Butoxy darstellen.

Schema 11



5

Hierzu wird der Sulfonylharnstoff der Formel (I) in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst oder suspendiert und mit einem Äquivalent an M⁺B⁻ bei Temperaturen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen -10°C und 50°C umgesetzt.

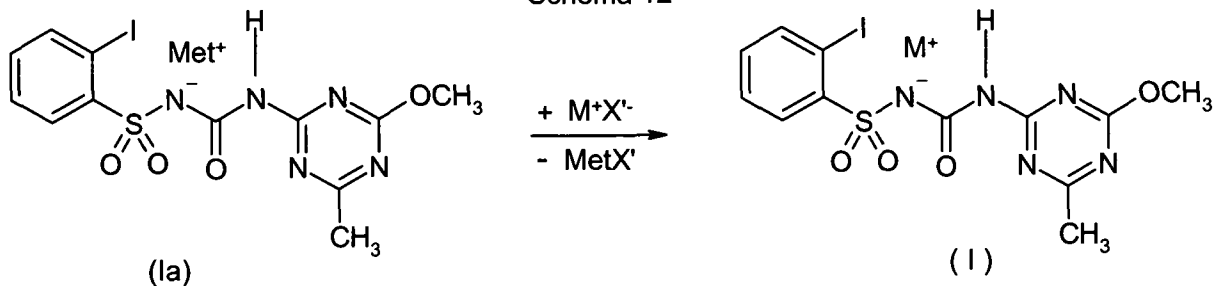
10

2. Umsalzung von Metallsalzen des Sulfonylharnstoffs der Formel (Ia), worin Met⁺ ein Metallkation, bevorzugt ein Alkalimetallion wie Na⁺ oder K⁺ ist, mit geeigneten Reagentien der Formel M⁺X⁻ (Schema 12), wobei M⁺ ein Ammoniumion ist und X⁻ ein Anion, beispielsweise ein Halogenanion wie F⁻, Cl⁻ oder Br⁻ bedeutet oder ein Phosphat-, Sulfat- oder Carboxylatanion sein kann, wobei diese Definition anorganische sowie organische Salze einschließt, wie sie z. B. in der Tensidchemie gebräuchlich sind (z. B. organische Phosphatanionen, Phosphonatanionen, Sulfatanionen, Sulfonatanionen, Carboxylate).

15

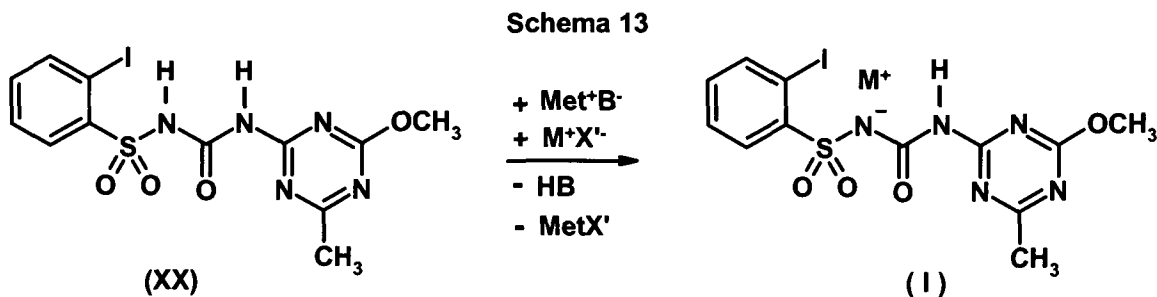
20

Schema 12



Hierzu werden die erfindungsgemäßen Metallsalze, z. B. Alkalisalze (z.B. $\text{Met}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$) des Sulfonylharnstoffs in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst und mit einem Äquivalent der Reagenz M^+X^- umgesetzt. Nach beendeter Reaktion kann durch Filtration das als Nebenprodukt anfallende Salz, z. B. Alkalisalz (wie NaCl) abgetrennt werden.

3. In-situ Deprotonierung und Umsalzung (Schema 13), ausgehend vom neutralen Sulfonylharnstoff (XX) mit geeigneten Reagentien a) der Formel M^+X^- , wobei M^+ ein Ammoniumion ist und X^- ein Anion beispielsweise ein Halogenanion wie F^- , Cl^- oder Br^- bedeutet oder ein Phosphat-, Sulfat- oder Carboxylatanion sein kann, wobei diese Definition anorganische sowie organische Salze einschließt, wie sie z. B. in der Tensidchemie gebräuchlich sind (z. B. organische Phosphatanionen, Phosphonatanionen, Sulfatanionen, Sulfonatanionen, Carboxylate) und b) der Formel $\text{Met}^+ \text{B}^-$, worin Met^+ ein Metallkation, insbesondere ein Alkalimetallkation wie Na^+ oder K^+ ist und B^- eine geeignete Base, z. B. ein Hydroxy- oder Alkoxyanion wie Methoxy, Ethoxy, *n*-Propoxy, *i*-Propoxy oder *n*-Butoxy oder das Anion eines alkoxylierten, z. B. ethoxylierten oder propoxylierten, ($\text{C}_8\text{-C}_{40}$)-Alkohols ist.



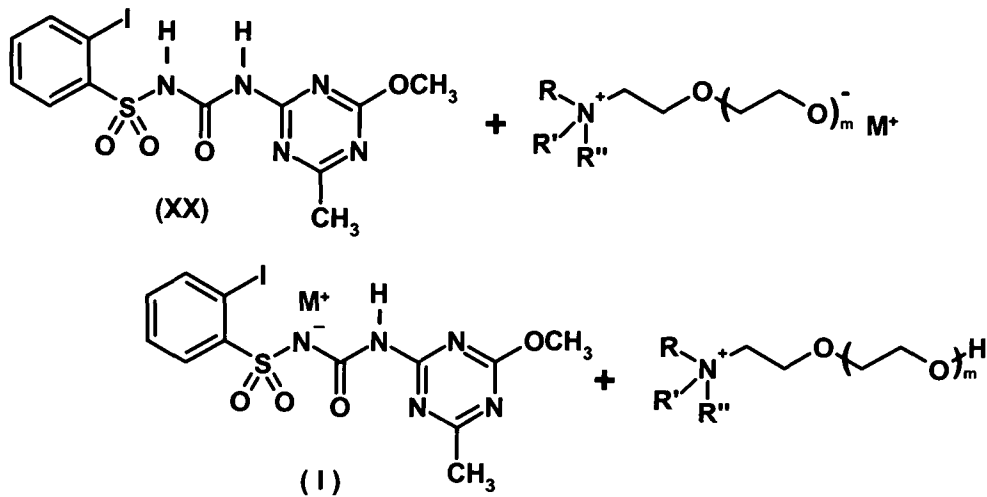
20

Hierzu wird der neutrale Sulfonylharnstoff (XX) in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst und mit je einem Äquivalent der Reagentien M^+X^- und MetB umgesetzt. Nach beendeter Reaktion kann durch Filtration das als Nebenprodukt anfallende Metallsalz, insbesondere Alkalisalz (z. B. NaCl) abgetrennt werden.

25

4. Umsetzungen des neutralen Sulfonylharnstoffs (XX) mit geeigneten Zwitterionen, z. B. (Schema 14)

Schema 14

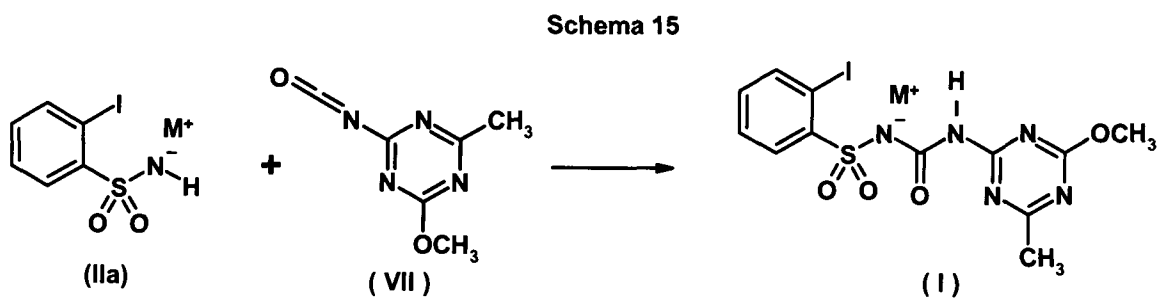


wobei R ein (C₁-C₂₀)-Kohlenstoffrest wie (C₁-C₁₀)-Alkyl ist, R' und R'' gleich oder
 5 voneinander verschieden sind und Wasserstoff oder (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoff-
 reste wie (C₁-C₁₀)-Alkyl sind und m eine ganze Zahl von 0 bis 100 ist.

Hierzu wird der neutrale Sulfonylharnstoff (XX) mit einem Zwitterion wie z. B. im
 Schema 14 angegeben in einem inerten Lösungsmittel z. B. Methanol,
 Tetrahydrofuran oder Methylenchlorid oder Lösungsmittelgemisch bei Temperaturen
 10 zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise -10°C und 80°C in äquimolaren
 Verhältnissen umgesetzt.

5. Umsetzung eines Sulfonsäureamidsalzes der Formel (IIa) mit dem Isocyanat (VII)
 (Schema 15).

15

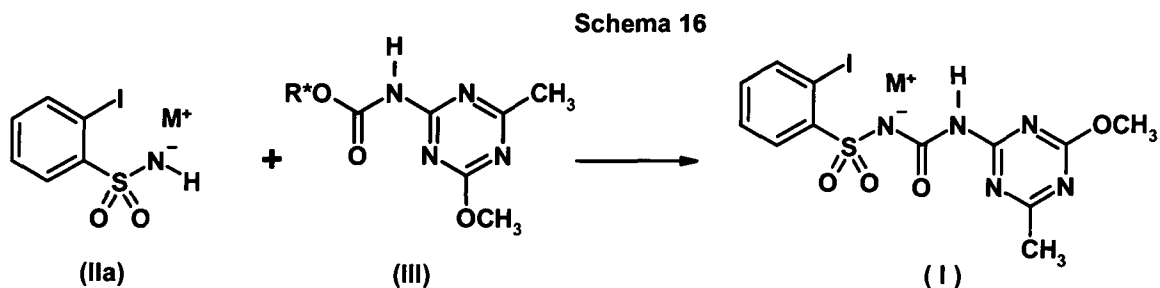


Die Umsetzung erfolgt in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch –
 wie z. B. Tetrahydrofuran – bei Temperaturen zwischen -20°C und 100°C,

vorzugsweise zwischen -10°C und 70°C , indem man das Isocyanat (VII) äquimolar mit dem Sulfonsäureamidsalz der Formel (IIa) umsetzt. Dabei kann das Sulfonsäureamidsalz der Formel (IIa) direkt eingesetzt werden oder in-situ gebildet werden – z. B. durch Reaktion des entsprechenden Sulfonsäureamids der Formel (II) mit einer geeigneten Base M^+X^- , worin M^+ ein Ammoniumion ist und X^- z. B. ein Hydroxy- oder Alkoxyanion.

6. Umsetzung eines Sulfonsäureamidsalzes der Formel (IIa) mit einem Carbamat der allgemeinen Formel (III) (Schema 16)

10



Die Umsetzung erfolgt in einem inerten Lösungsmittel (oder Lösungsmittelgemisch) – wie z.B. Tetrahydrofuran – bei Temperaturen zwischen -20°C und 100°C , vorzugsweise zwischen -10°C und 70°C , indem man das Carbamat der Formel (III) äquimolar mit dem Sulfonsäureamidsalz der Formel (IIa) umsetzt. Dabei kann das Sulfonsäureamidsalz der Formel (IIa) direkt eingesetzt oder in-situ gebildet werden – z. B. durch Reaktion des entsprechenden Sulfonsäureamids mit einer geeigneten Base M^+X^- , worin M^+ ein Ammoniumion ist und X^- z. B. ein Hydroxy- oder Alkoxyanion.

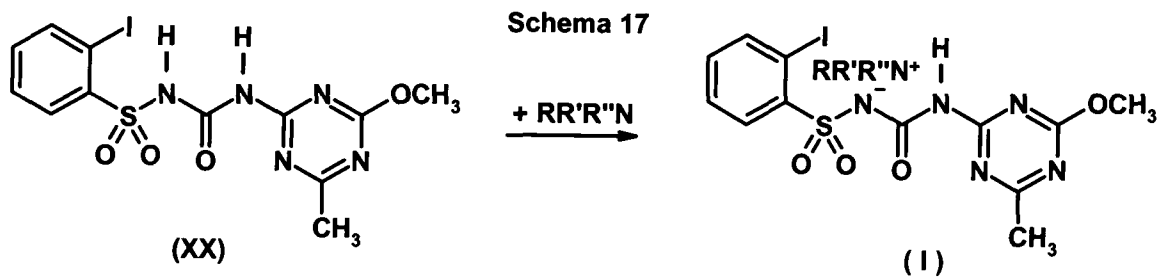
7. Umsetzung des neutralen Sulfonylharnstoffs (XX) mit einem primären, sekundären oder tertiären Amin $\text{NRR}'\text{R}''$ (Schema 17), worin R, R' und R'' einem gleichen oder verschiedenen Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- 25 (a) H,
 (b) einem Ammonium-Ion, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, Hydroxy- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ -Cycloalkyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkoxy- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -

C₄)-alkyl, Hydroxy-(C₁-C₄)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₆)-Mercaptoalkyl, Phenyl oder Benzyl substituiert sind, wobei die zuvor genannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, wie F, Cl, Br oder I, Nitro, Cyano, Azido, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Haloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Haloalkoxy und Phenyl substituiert sind, und wobei jeweils zwei Substituenten am N-Atom zusammen gegebenenfalls einen unsubstituierten gegebenenfalls einem substituierten Ring bilden, oder

(c) einer gegebenenfalls einfach oder mehrfach annellierten und/oder durch (C₁-C₄)-Alkyl substituierten gesättigten oder ungesättigten/aromatischen N-haltigen heterocyclischen ionischen Verbindung mit 1-10 C-Atomen im Ringsystem

entsprechen



Diese Umsetzung erfolgt zwischen Temperaturen von -20°C bis 100°C, bevorzugt zwischen -10°C und 50°C, in inerten Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran, Methylenchlorid oder Methanol oder Gemischen aus Lösungsmitteln, statt.

Mit den in den vorstehenden Verfahrensvarianten bezeichneten "inerten Lösungsmitteln" sind jeweils Lösungsmittel gemeint, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen inert sind, jedoch nicht unter beliebigen Reaktionsbedingungen inert sein müssen.

Kollektionen aus erfindungsgemäßen Salzen, insbesondere solchen der Formel (I), die nach den oben genannten Reaktionen synthetisiert werden können, können auch in parallelisierter Weise hergestellt werden, wobei dies in manueller, teilweise

automatisierter oder vollständig automatisierter Weise geschehen kann. Dabei ist es beispielsweise möglich, die Reaktionsdurchführung, die Aufarbeitung oder die Reinigung der Produkte bzw. Zwischenstufen zu automatisieren. Insgesamt wird hierunter eine Vorgehensweise verstanden, wie sie beispielsweise durch S.H.

- 5 DeWitt in "Annual Reports in Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated Synthesis", Band 1, Verlag Escom 1997, Seite 69 bis 77 beschrieben ist.

Für die Durchführung mikrowellenunterstützter Synthesen kann ein Mikrowellengerät, z.B. Modell „Discover“ der Firma CEM GmbH Mikrowellen-
10 Analysentechnik, Carl-Friedrich-Gauß-Str. 9, 47475 Kamp-Lintfort verwendet werden.

- Zur parallelisierten Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung können eine Reihe von im Handel erhältlichen Geräten verwendet werden, wie sie beispielsweise von den
15 Firmen Stem Corporation, Woodrolfe road, Tollesbury, Essex, England, H+P Labortechnik GmbH, Bruckmannring 28, 85764 Oberschleißheim, Deutschland oder der Firma Radleys, Shirehill, Saffron Walden, Essex, CB 11 3AZ, England angeboten werden. Für die parallelisierte Aufreinigung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beziehungsweise von bei der Herstellung anfallenden
20 Zwischenprodukten stehen unter anderem Chromatographieapparaturen zur Verfügung, beispielsweise der Firma ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, USA.

- Die aufgeführten Apparaturen führen zu einer modularen Vorgehensweise, bei der
25 die einzelnen Arbeitsschritte automatisiert sind, zwischen den Arbeitsschritten jedoch manuelle Operationen durchgeführt werden müssen. Dies kann durch den Einsatz von teilweise oder vollständig integrierten Automationssystemen umgangen werden, bei denen die jeweiligen Automationsmodule beispielsweise durch Roboter bedient werden. Derartige Automationssysteme können zum Beispiel von der Firma
30 Zymark Corporation, Zymark Center, Hopkinton, MA 01748, USA bezogen werden.

- Neben den hier beschriebenen Methoden kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Salze, insbesondere von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vollständig oder partiell durch Festphasen unterstützte Methoden erfolgen. Zu diesem Zweck werden einzelne Zwischenstufen oder alle Zwischenstufen der
- 5 Synthese oder einer für die entsprechende Vorgehensweise angepassten Synthese an ein Syntheseharz gebunden. Festphasenunterstützte Synthesemethoden sind in der Fachliteratur hinreichend beschrieben, z.B. Barry A. Bunin in "The Combinatorial Index", Verlag Academic Press, 1998.
- 10 Die Verwendung von festphasenunterstützten Synthesemethoden erlaubt eine Reihe von literaturbekannten Protokollen, die wiederum manuell oder automatisiert ausgeführt werden können. Zum Beispiel kann die "Teebeutelmethode" (Houghten, US 4,631,211; Houghten et al., Proc. Natl. Acad. Sci, 1985, 82, 5131-5135) mit
- 15 Produkten der Firma IRORI, 11149 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA teilweise automatisiert werden. Die Automatisierung von Festphasen unterstützten Parallelsynthesen gelingt beispielsweise durch Apparaturen der Firmen Argonaut Technologies, Inc., 887 Industrial Road, San Carlos, CA 94070, USA oder MultiSynTech GmbH, Wullener Feld 4, 58454 Witten, Deutschland.
- 20 Die Herstellung gemäß der hier beschriebenen Verfahren liefert die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere Verbindungen der Formel (I), in Form von Substanzkollektionen, die Bibliotheken genannt werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Bibliotheken, die mindestens zwei
- 25 erfindungsgemäße Verbindungen, insbesondere Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere Verbindungen der Formel (I), weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer

30 bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist

es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaaf-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden.

Werden die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere Verbindungen der Formel (I), vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein, und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt erreichten Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so dass auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.

Obgleich die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere die Verbindungen der Formel (I), eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais, Zuckerrohr, Flachs und andere Plantagenkulturen nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen.

Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere Verbindungen der Formel (I) sehr vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich des Verhaltens in der Umwelt, insbesondere bzgl. des Nachbaverhaltens auf, d.h. gegenüber den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) ansonsten empfindlichen Kulturen, wie beispielsweise Zuckerrübe, Sonnenblume oder Cruciferen, wie beispielsweise Raps, Senf und Rüben.

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere die Verbindungen der Formel (I), hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen

Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativem Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmter Herbizide, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt. Gleichmaßen können die Wirkstoffe aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden durch Mutantenselektion erhaltenen Pflanzen eingesetzt werden.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Salze, insbesondere von Verbindungen der Formel (I), in wirtschaftlich bedeutenden transgenen oder durch Mutantenselektion erhaltenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten.

Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere die Verbindungen der Formel (I), als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind, oder durch

- 5 Mutantenselektion erhalten wurden. Ebenso bevorzugt können die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere die Verbindungen der Formel (I), als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, die ein Kreuzungsprodukt aus gentechnisch resistent gemachten Pflanzen und durch Mutantenselektion erhaltenen Pflanzen darstellen, wie z.B. in WO 2007/024782 beschrieben.

10

Allgemein bekannte Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten.

- 15 Ebenso können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, 20 WO 91/19806),
- transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z. B. EP-A-0242236, EP-A-242246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659) resistent sind,
- 25 - transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit Bacillus thuringiensis-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259).
- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung 30 (WO 91/13972).

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker
5 "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten
10 Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines
15 Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von
20 DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierenden Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind. Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die
25 codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-

3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell
5 um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h., sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen
10 aufweisen.

Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere Verbindungen der Formel (I) in transgenen oder durch Mutantenselektion erhaltenen Kulturen oder Kreuzungen/Hybriden derselben eingesetzt werden, welche gegen Herbizide aus der
15 Gruppe der Sulfonylharnstoffe, Glufosinate-ammonium oder Glyphosate-isopropylammonium und analoge Wirkstoffe resistent sind.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in transgenen oder durch Mutantenselektion erhaltenen Kulturen oder Kreuzungen derselben treten neben den
20 in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen oder durch Mutantenselektion erhaltenen Kulturen oder Kreuzungen derselben spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation
25 eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Salzen, insbesondere von Verbindungen der Formel (I), als
30 Herbizide zur Bekämpfung von Schadpflanzen in transgenen oder durch Mutantenselektion erhaltenen Kulturpflanzen oder Kreuzungen derselben .

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Mittel,
5 die die Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere die Verbindungen der Formel (I), können auf verschiedene Arten formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP),
10 wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form
15 von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikro kapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie",
20 Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden
25 beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of
30 Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976;

Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden,

5 Fungiziden, sowie mit Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole,

10 polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine,

Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate,

ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,

dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoilmethyltaurinsaures Natrium

enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe

15 beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammernmühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem

organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol

20 oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden

ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren

können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie

25 Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether,

Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitan-ester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B.

Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen

30 Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Nass-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

5

Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

10

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebmitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in

15

der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden. Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

20

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57. Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

25

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 95 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 90 Gew.-% Wirkstoff der erfindungsgemäßen Salze, insbesondere der Verbindungen der Formel (I).

30

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 5 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser 10 dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, 15 Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie 20 Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

25

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für 30 Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material

wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate
5 sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden,
10 wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide.

Die herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Herbizid-Kombinationen kann z.B. auch durch oberflächenaktive Substanzen verbessert werden, vorzugsweise durch
15 Netzmittel aus der Reihe der Fettalkohol-Polyglykoether. Die Fettalkohol-Polyglykoether enthalten vorzugsweise 10 - 18 C-Atome im Fettalkoholrest und 2 - 20 Ethylenoxideinheiten im Polyglykoetherteil. Die Fettalkohol-Polyglykoether können nichtionisch vorliegen, oder ionisch, z.B. in Form von Fettalkohol-Polyglykoethersulfaten, vorliegen, die z.B. als Alkalisalze (z.B. Natrium- und
20 Kaliumsalze) oder Ammoniumsalze, oder auch als Erdalkalisalze wie Magnesiumsalze verwendet werden, wie C₁₂/C₁₄-Fettalkohol-diglykoethersulfat-Natrium (Genapol[®] LRO, Clariant GmbH); siehe z.B. EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 oder US-A-4,400,196 sowie Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227 - 232 (1988). Nichtionische Fettalkohol-
25 Polyglykoether sind beispielsweise 2 - 20, vorzugsweise 3 - 15, Ethylenoxideinheiten enthaltende (C₁₀- C₁₈)-, vorzugsweise (C₁₀-C₁₄)-Fettalkohol-Polyglykoether (z.B. Isotridecylalkohol-Polyglykoether) z.B. aus der Genapol[®] X-Reihe wie Genapol[®] X-030, Genapol[®] X-060, Genapol[®] X-080 oder Genapol[®] X-150 (alle von Clariant GmbH).

30

Die vorliegende Erfindung umfaßt ferner die Kombination von Komponenten A und B mit den vorgängig genannten Netzmitteln aus der Reihe der Fettalkohol-

Polyglykolether, die vorzugsweise 10 - 18 C-Atome im Fettalkoholrest und 2 - 20 Ethylenoxideinheiten im Polyglykoletherteil enthalten und nichtionisch oder ionisch (z.B. als Fettalkohol-polyglykolethersulfate) vorliegen können. Bevorzugt sind C₁₂/C₁₄-Fettalkohol-diglykolethersulfat-Natrium (Genapol[®] LRO, Clariant GmbH) und

5 Isotridecylalkohol-Polyglykolether, mit 3 - 15 Ethylenoxideneinheiten, z.B. aus der Genapol[®] X-Reihe wie Genapol[®] X-030, Genapol[®] X-060, Genapol[®] X-080 und Genapol[®] X-150 (alle von Clariant GmbH). Weiterhin ist bekannt, daß Fettalkohol-Polyglykolether wie nichtionische oder ionische Fettalkohol-polyglykolether (z.B. Fettalkohol-Polyglykolethersulfate) auch als Penetrationshilfsmittel und

10 Wirkungsverstärker für eine Reihe anderer Herbizide, unter anderem auch für Herbizide aus der Reihe der Imidazolinone geeignet sind (siehe z.B. EP-A-0502014).

Weiterhin ist bekannt, daß Fettalkohol-Polyglykolether wie nichtionische oder ionische Fettalkohol-Polyglykolether (z.B. Fettalkohol-Polyglykolethersulfate) auch

15 als Penetrationshilfsmittel und Wirkungsverstärker für eine Reihe anderer Herbizide, unter anderem auch für Herbizide aus der Reihe der Imidazolinone geeignet sind (siehe z.B. EP-A-0502014).

Die herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Herbizid-Kombinationen kann auch

20 durch die Verwendung von Pflanzenölen verstärkt werden. Unter dem Begriff Pflanzenöle werden Öle aus ölliefernden Pflanzenarten wie Sojaöl, Rapsöl, Maiskeimöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Leinöl, Kokosöl, Palmöl, Distelöl oder Rhizinusöl, insbesondere Rapsöl verstanden, sowie deren Umesterungsprodukte, z.B. Alkylester wie Rapsölmethylester oder Rapsölethylester.

25 Die Pflanzenöle sind bevorzugt Ester von C₁₀-C₂₂-, vorzugsweise C₁₂-C₂₀-Fettsäuren. Die C₁₀-C₂₂-Fettsäureester sind beispielsweise Ester ungesättigter oder gesättigter C₁₀-C₂₂-Fettsäuren, insbesondere mit gerader Kohlenstoffatomzahl, z.B. Erucasäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und insbesondere C₁₈-Fettsäuren wie

30 Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

- Beispiele für C₁₀-C₂₂-Fettsäure-Ester sind Ester, die durch Umsetzung von Glycerin oder Glykol mit den C₁₀-C₂₂-Fettsäuren erhalten werden, wie sie z.B. in Ölen aus ölliefernden Pflanzenarten enthalten sind, oder C₁-C₂₀-Alkyl-C₁₀-C₂₂-Fettsäure-Ester, wie sie z.B. durch Umesterung der vorgenannten Glycerin- oder Glykol-C₁₀-C₂₂-
- 5 Fettsäure-Ester mit C₁-C₂₀-Alkoholen (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol) erhalten werden können. Die Umesterung kann nach bekannten Methoden erfolgen, wie sie z.B. beschrieben sind im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 2, Seite 1343, Thieme Verlag Stuttgart.
- 10 Als C₁-C₂₀-Alkyl-C₁₀-C₂₂-Fettsäure-Ester bevorzugt sind Methylester, Ethylester, Propylester, Butylester, 2-ethyl-hexylester und Dodecylester. Als Glykol- und Glycerin-C₁₀-C₂₂-Fettsäure-Ester bevorzugt sind die einheitlichen oder gemischten Glykolester und Glycerinester von C₁₀-C₂₂-Fettsäuren, insbesondere solcher Fettsäuren mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen, z.B. Erucasäure, Laurinsäure,
- 15 Palmitinsäure und insbesondere C₁₈-Fettsäuren wie Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

Die Pflanzenöle können in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln z.B. in Form kommerziell erhältlicher ölhaltiger Formulierungszusatzstoffe, insbesondere solcher

20 auf Basis von Rapsöl wie Hasten[®] (Victorian Chemical Company, Australien, nachfolgend Hasten genannt, Hauptbestandteil: Rapsölethylester), Actirob[®]B (Novance, Frankreich, nachfolgend ActirobB genannt, Hauptbestandteil: Rapsölmethylester), Rako-Binol[®] (Bayer AG, Deutschland, nachfolgend Rako-Binol genannt, Hauptbestandteil: Rapsöl), Renol[®] (Stefes, Deutschland, nachfolgend

25 Renol genannt, Pflanzenölbestandteil: Rapsölmethylester) oder Stefes Mero[®] (Stefes, Deutschland, nachfolgend Mero genannt, Hauptbestandteil: Rapsölmethylester) enthalten sein.

Die vorliegende Erfindung umfasst in einer weiteren Ausführungsform

30 Kombinationen mit den vorgängig genannten Pflanzenölen wie Rapsöl, bevorzugt in Form kommerziell erhältlicher ölhaltiger Formulierungszusatzstoffe, insbesondere solcher auf Basis von Rapsöl wie Hasten[®] (Victorian Chemical Company, Australien,

nachfolgend Hasten genannt, Hauptbestandteil: Rapsölethylester), Actirob[®]B (Novance, Frankreich, nachfolgend ActirobB genannt, Hauptbestandteil: Rapsölmethylester), Rako-Binol[®] (Bayer AG, Deutschland, nachfolgend Rako-Binol genannt, Hauptbestandteil: Rapsöl), Renol[®] (Stefes, Deutschland, nachfolgend Renol genannt, Pflanzenölbestandteil: Rapsölmethylester) oder Stefes Mero[®] (Stefes, Deutschland, nachfolgend Mero genannt, Hauptbestandteil: Rapsölmethylester).

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere die Verbindungen der Formel (I), können als solche oder in Form ihrer Zubereitungen (Formulierungen) mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z. B. Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Fungiziden, Safenem, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren kombiniert eingesetzt werden, z. B. als Fertigformulierung oder als Tankmischungen.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere für die Verbindungen der Formel (I) in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte, vorzugsweise herbizide Wirkstoffe, die auf einer Inhibition von beispielsweise Acetolactat-Synthase, Acetyl-Coenzym-A-Carboxylase, PS I, PS II, HPPDO, Phytoene-Desaturase, Protoporphyrinogen-Oxidase, Glutamine-Synthetase, Cellulosebiosynthese, 5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphat-Synthetase beruhen, einsetzbar. Solche Verbindungen und auch andere einsetzbare Verbindungen mit teilweise unbekanntem oder anderem Wirkungsmechanismus sind z.B. in Weed Research 26, 441-445 (1986), oder in dem Handbuch "The Pesticide Manual", 12. Auflage 2000, oder 13. Auflage 2003 oder 14. Auflage 2006/2007, oder in dem entsprechenden „e-Pesticide Manual“, Version 4 (2006), jeweils herausgegeben vom British Crop Protection Council, (im Folgenden auch kurz "PM"), und dort zitierter Literatur beschrieben. Listen von „Common names“ sind

auch in „The Compendium of Pesticide Common Names“ im Internet verfügbar. Als literaturbekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind z.B. die nachfolgend aufgeführten Wirkstoffe zu nennen:

(Anmerkung: Die Herbizide sind dabei entweder mit dem "common name" nach der

5 International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet und umfassen stets sämtliche Anwendungsformen wie Säuren, Salze, Ester und Isomere wie Stereoisomere und optische Isomere, insbesondere die handelsübliche Form bzw. die handelsüblichen Formen, soweit sich nicht aus dem Zusammenhang etwas
10 anderes ergibt. Bei Sulfonamiden wie Sulfonylharnstoffen sind mit Salzen auch die umfasst, die durch Austausch eines Wasserstoffatoms an der Sulfonamidgruppe durch ein Kation entstehen. Dabei sind eine und zum Teil auch mehrere Anwendungsformen genannt):

acetochlor; acibenzolar-S-methyl; acifluorfen(-sodium); aclonifen; AD-67; AKH 7088,
15 d.h. [[[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxymid(-sodium); ametryn; amicarbazone, amidochlor, amidosulfuron; aminopyralid; amitrol; ammonium pelargonate; AMS, d.h. ammonium sulfamat; ancimidol; anilofos; asulam; atrazine; aviglycine; azafenidin, azimsulfuron (DPX-
20 A8947); aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; beflubutamid (UBH-509), benazolin(-ethyl); bencarbazone; benfluralin; benfuresate; bensulfuron(-methyl); bensulide; bentazone; benzfendizone; benzobicyclon, benzofenap; benzofluor; benzoylprop(-ethyl); benzthiazuron; bialaphos; bifenox; bispyribac(-sodium) (KIH-2023); borax; bromacil; bromobutide;
25 bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butafenacil; butamifos; butenachlor (KH-218); buthidazole; butralin; butroxydim; butylate; cafenstrole (CH-900); caloxydim; carbetamide; carfentrazone(-ethyl); catechin; CDAA, d.h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; chlormesulon; chlomethoxyfen;
30 chloramben; chlorazifop-butyl; chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorfenprop; chlorflurecol(-methyl); chlorflurenol(-methyl); chloridazon; chlorimuron(-ethyl); chlormequat(-chloride); chlornitrofen; chlorophthalim (MK-616); chlorotoluron;

chloroxuron; chlorpropham; chlorsulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid;
 chlortoluron; cinidon(-methyl und -ethyl); cinmethylin; cinosulfuron; clefoxydim;
 clethodim; clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl);
 clofencet; clomazone; clomeprop; cloprop; cloproxydim; clopyralid; clopyrasulfuron(-
 5 methyl); cloransulam(-methyl); cumyluron (JC 940); cyanamide; cyanazine; cycloate;
 cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen
 Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron;
 2,4-D; 2,4-DB; dalapon; daminozide; dazomet; n-decanol; desmedipham; desmetryn;
 di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlormid; dichlorprop(-P)-salze; diclofop und dessen
 10 Ester wie diclofop-methyl; diclofop-P(-methyl); diclosulam; diethatyl(-ethyl);
 difenoxuron; difenzoquat(-metilsulfate); diflufenican; diflufenzopyr(-sodium);
 dimefuron; dimepiperate; dimethachlor; dimethametryn; dimethazone; dimethenamid
 (SAN-582H); dimethenamide-P; dimethylarsinic acid; dimethipin; dimetrasulfuron;
 dimexyflam; dinitramine; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat-salze;
 15 dithiopyr; diuron; DNOC; eglinazine-ethyl; EL 77, d.h.
 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid; endothal;
 epoprodan; EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuron-methyl; ethephon;
 ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; ethoxyfen und dessen Ester (z.B. Ethylester,
 HN-252); ethoxysulfuron; etobenzanid (HW 52); F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-
 20 (3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid;
 fenchlorazole(-ethyl); fenclorim; fenoprop; fenoxan, fenoxaprop und fenoxaprop-P
 sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl und fenoxaprop-ethyl; fenoxydim;
 fentrazamide; fenuron; ferrous sulfate; flamprop(-methyl oder -isopropyl oder
 -isopropyl-L); flamprop-M(-methyl oder -isopropyl); flazasulfuron; floazulate (JV-485);
 25 florasulam; fluazifop und fluazifop-P und deren Ester, z.B. fluazifop-butyl und
 fluazifop-P-butyl; fluazolate; flucarbazone(-sodium); flucetosulfuron; fluchloralin;
 flufenacet; flufenpyr(-ethyl); flumetralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac(-pentyl);
 flumioxazin (S-482); flumipropyn; fluometuron; fluorochloridone; fluorodifen;
 fluoroglycofen(-ethyl); flupoxam (KNW-739); flupropacil (UBIC-4243); flupropanoate;
 30 flupyrsulfuron(-methyl)(-sodium); flurenol(-butyl); fluridone; flurochloridone;
 fluroxypyr(-meptyl); flurprimidol; flurtamone; fluthiacet(-methyl) (KIH-9201);
 fluthiamide; fluxofenim; fomesafen; foramsulfuron; forchlorfenuron; fosamine;

furyloxyfen; gibberillic acid; glufosinate(-ammonium); glyphosate(-isopropylammonium); halosafen; halosulfuron(-methyl); haloxyfop und dessen Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester; HC-252; hexazinone; HNPC-C9908, d.h. 2-[[[[[4-Methoxy-6-(methylthio)-2-pyrimidinyl]amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-benzoesäuremethylester; imazamethabenz(-methyl); imazamox; imazapic; imazapyr; 5 imazaquin und Salze wie das Ammoniumsalz; imazethapyr; imazosulfuron; inabenfide; indanofan; iodosulfuron-methyl(-sodium); ioxynil; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron; isoxaben; isoxachlortole; isoxaflutole; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; Maleinsäurehydrazid (MH); MBTA; MCPA; 10 MCPB; mecoprop(-P); mefenacet; mefluidide; mepiquat(-chloride); mesosulfuron(-methyl); mesotrione; metam; metamifop; metamitron; metazachlor; methabenzthiazuron; metham; methazole; methoxyphenone; methylarsonic acid; methyl-cyclopropene; methyldymron; methylisothiocyanate; methabenzthiazuron; metobenzuron; metobromuron; (alpha-)metolachlor; metosulam (XRD 511); 15 metoxuron; metribuzin; metsulfuron-methyl; molinate; monalide; monocarbamide dihydrogensulfate; monolinuron; monuron; monosulfuron; MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam; NC 310, d.h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzyloxy-pyrazol; neburon; nicosulfuron; 20 nipyraclufen; nitralin; nitrofen; nitrophenolate mixture; nitrofluorfen; nonanoic acid; norflurazon; orbencarb; orthosulfamuron; oxabetrinil; oryzalin; oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxasulfuron; oxaziclomefone; oxyfluorfen; paclobutrazol; paraquat(-dichloride); pebulate; pelargonic acid; pendimethalin; penoxulam; pentachlorophenol; pentanochlor; pentoxazone; perfluidone; pethoxamid; 25 phenisopham; phenmedipham; picloram; picolinafen; pinoxaden; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron(-methyl); probenazole; procarbazon(-sodium); procyazine; prodiamine; profluralin; profoxydim; prohexadione(-calcium); prohydrojasmon; proglinazine(-ethyl); prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Ester; propazine; propham; 30 propisochlor; propoxycarbazon(-sodium) (MKH-6561); propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyraclonil; pyraflufen(-ethyl) (ET-751); pyrasulfotole; pyrazolynate; pyrazon; pyrazosulfuron(-ethyl); pyrazoxyfen;

pyribambenz-isopropyl (ZJ 0702); pyrimbambenz-propyl (ZJ 0273); pyribenzoxim; pyributicarb; pyridafol; pyridate; pyrifthalid; pyriminobac(-methyl) (KIH-6127); pyrimisulfan (KIH-5996); pyrithiobac(-sodium) (KIH-2031); pyroxasulfone (KIH-485); pyroxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); pyroxulam; quinclorac;

5 quinmerac; quinochlor; quinochlor und dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-tefuryl und -ethyl; renniduron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol; sebumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; sintofen; SN 106279, d.h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-

10 methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; sulcotrione; sulfentrazone (FMC-97285, F-6285); sulfazuron; sulfometuron(-methyl); sulfosate (ICI-A0224); sulfosulfuron; TCA(-sodium); tebutam (GCP-5544); tebuthiuron; tecnacene; tefuryltrione; tembotrione; tepraloxymid; terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-

15 methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thenylchlor (NSK-850); thiaflumide, thiazafuron; thiazopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-24085); thidiazuron; thienicarbazon(-methyl); thifensulfuron(-methyl); thiobencarb; Ti 35; tiocarbamil; topramezone; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triaziflam; triazofenamide; tribenuron(-methyl); triclopyr; tridiphane; trietazine;

20 trifloxysulfuron(-sodium); trifluralin; triflusulfuron und Ester (z.B. Methylester, DPX-66037); trimeturon; trinexapac; tritosulfuron; tsitodef; uniconazole; vernolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; D-489; ET-751; KIH-218; KIH-485; KIH-509; KPP-300; LS 82-556; NC-324; NC-330; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; TH-547; SYN-523;

25 IDH-100; SYP-249; HOK-201; IR-6396; MTB-951; NC-620.

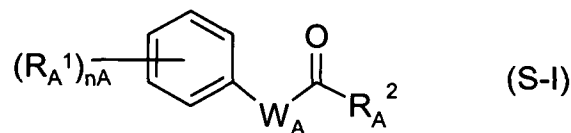
Von besonderem Interesse ist die selektive Bekämpfung von Schädlingen in Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen. Obgleich die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere die Verbindungen der Formel (I) bereits in vielen Kulturen sehr gute

30 bis ausreichende Selektivität aufweisen, können prinzipiell in einigen Kulturen und vor allem auch im Falle von Mischungen mit anderen Herbiziden, die weniger selektiv sind, Phytotoxizitäten an den Kulturpflanzen auftreten. Diesbezüglich sind

Kombinationen erfindungsgemäßer Salze, insbesondere von Verbindungen der Formel (I) von besonderem Interesse, welche die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere die Verbindungen der Formel (I) bzw. deren Kombinationen mit anderen Herbiziden oder Pestiziden und Safenern enthalten. Die Safener, welche in einem
 5 antidotisch wirksamen Gehalt eingesetzt werden, reduzieren die phytotoxischen Nebenwirkungen der eingesetzten Herbizide/Pestizide, z. B. in wirtschaftlich bedeutenden Kulturen wie Getreide (Weizen, Gerste, Roggen, Mais, Reis, Hirse), Zuckerrübe, Zuckerrohr, Raps, Baumwolle und Soja, vorzugsweise Getreide.

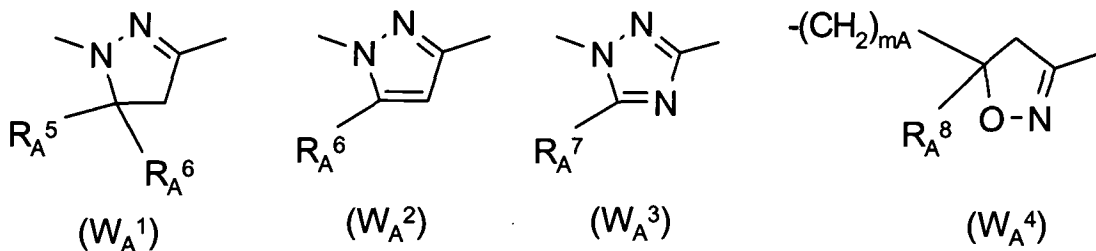
10 Die Safener sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

A) Verbindungen der Formel (S-I),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- 15 n_A ist eine natürliche Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 3;
 R_A^1 ist Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Nitro oder (C₁-C₄)-Haloalkyl;
 W_A ist ein unsubstituierter oder substituierter divalenter heterocyclischer Rest aus der Gruppe der teilungesättigten oder aromatischen Fünfring-Heterocyclen mit
 20 1 bis 3 Heteroringatomen des Typs N oder O, wobei mindestens ein N-Atom und höchstens ein O-Atom im Ring enthalten ist, vorzugsweise ein Rest aus der Gruppe (W_A^1) bis (W_A^4),



m_A ist 0 oder 1;

R_A^2 ist OR_A^3 , SR_A^3 oder $NR_A^3R_A^4$ oder ein gesättigter

25 oder ungesättigter 3- bis 7-gliedriger Heterocyclus mit mindestens einem N-Atom und bis zu 3 Heteroatomen, vorzugsweise aus der Gruppe O und S,

der über das N-Atom mit der Carbonylgruppe in (S-I) verbunden ist und unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, vorzugsweise ein Rest der Formel OR_A³, NHR_A⁴ oder N(CH₃)₂, insbesondere der Formel OR_A³;

5 R_A³ ist Wasserstoff oder ein unsubstituierter oder substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen;

R_A⁴ ist Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

10 R_A⁵ ist H, (C₁-C₈)-Alkyl, C₁-C₈(Haloalkyl), (C₁-C₄)-Alkoxy(C₁-C₈)-Alkyl, Cyano oder COOR_A⁹, worin R_A⁹ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₆)-Hydroxyalkyl, (C₃-C₁₂)-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄)-alkyl-silyl ist;

15 R_A⁶, R_A⁷, R_A⁸ sind gleich oder verschieden Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Haloalkyl, (C₃-C₁₂)-Cycloalkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

vorzugsweise:

a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie

20 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäure-ethylester (S1-1) ("Mefenpyr-diethyl", siehe Pestic. Man.), und verwandte Verbindungen, wie sie in der WO 91/07874 beschrieben sind;

b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-2),

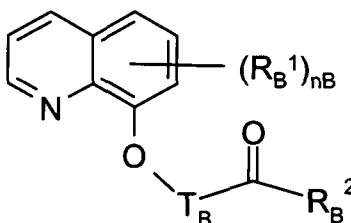
25 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-3),
1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethyl-ester (S1-4),
1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-333 131 und EP-A-269 806 beschrieben sind;

30 c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren, vorzugsweise Verbindungen wie Fenchlorazol(-ethylester), d.h. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-

triazol-3-carbonsäureethylester (S1-6), und verwandte Verbindungen wie sie in EP-A-174 562 und EP-A-346 620 beschrieben sind;

- d) Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, oder der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-8) und verwandte Verbindungen, wie sie in WO 91/08202 beschrieben sind, bzw. der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester (S1-9) ("Isoxadifen-ethyl") oder -n-propylester (S1-10) oder der 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-11), wie sie in der Patentanmeldung WO-A-95/07897 beschrieben sind.

B) Chinolinderivate der Formel (S-II),



(S-II)

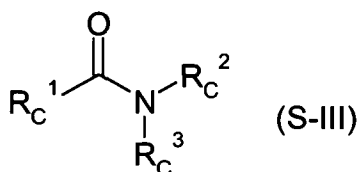
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- 15 R_B^1 Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Nitro oder (C₁-C₄)-Haloalkyl;
 n_B ist eine natürliche Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 3;
 R_B^2 OR_B^3 , SR_B^3 oder $NR_B^3R_B^4$ oder ein gesättigter
 oder ungesättigter 3- bis 7-gliedriger Heterocyclycus mit mindestens einem N-Atom
 und bis zu 3 Heteroatomen, vorzugsweise aus der Gruppe O und S, der über das N-
 20 Atom mit der Carbonylgruppe in (S-II) verbunden ist und unsubstituiert oder durch
 Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder gegebenenfalls
 substituiertes Phenyl substituiert ist, vorzugsweise ein Rest der Formel OR_B^3 , NHR_B^4
 oder $N(CH_3)_2$, insbesondere der Formel OR_B^3 ;
 R_B^3 ist Wasserstoff oder ein unsubstituierter oder substituierter aliphatischer
 25 Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen;
 R_B^4 ist Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder substituiertes oder
 unsubstituiertes Phenyl;

T_B ist eine (C_1 oder C_2)-Alkandiyolkette, die unsubstituiert oder mit einem oder zwei (C_1 - C_4)-Alkylresten oder mit [(C_1 - C_3)-Alkoxy]-carbonyl substituiert ist;

vorzugsweise:

- 5 a) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxinessigsäure (S2), vorzugsweise (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1-methylhexyl)-ester (Common name "Cloquintocet-mexyl" (S2-1) (siehe Pestic. Man.), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (S2-2), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-4-allyl-oxy-butylester (S2-3),
 10 (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-1-allyloxy-prop-2-ylester (S2-4), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureethylester (S2-5), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäuremethylester (S2-6), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureallyylester (S2-7), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-(2-propyliden-iminoxy)-1-ethylester (S2-8), (5-
 15 Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (S2-9) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-86 750, EP-A-94 349 und EP-A-191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind, sowie deren Hydrate und Salze wie sie in der WO-A- 2002/034048 beschrieben sind.
- b) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxymalonsäure, vorzugsweise
 20 Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxymalonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxymalonsäurediallyylester, (5-Chlor-8-chinolinoxymalonsäure-methyl-ethylester und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 582 198 beschrieben sind.
- 25 c) Verbindungen der Formel (S-III)



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- R_C^1 ist (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Haloalkyl, (C_2 - C_4)-Alkenyl, (C_2 - C_4)-Haloalkenyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkyl, vorzugsweise Dichlormethyl;
 30 R_C^2 , R_C^3 ist gleich oder verschieden Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_2 - C_4)-Alkenyl,

(C₂-C₄)-Alkynyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₂-C₄)-Haloalkenyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbamoyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₂-C₄)-Alkenylcarbamoyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Dioxolanyl-(C₁-C₄)-alkyl, Thiazolyl, Furyl, Furylalkyl, Thienyl, Piperidyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, oder R_C² und R_C³ bilden zusammen einen

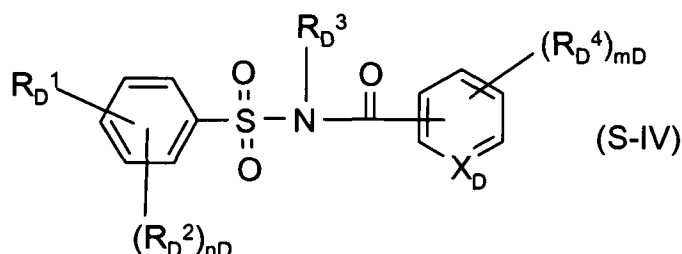
5 substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Ring, vorzugsweise einen Oxazolidin-, Thiazolidin-, Piperidin-, Morpholin-, Hexahydropyrimidin- oder Benzoxazinring;

vorzugsweise:

- 10 Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetamide, die häufig als Voraufsaufener (bodenwirksame Safener) angewendet werden, wie z. B. "Dichlormid" (siehe Pestic.Man.) (= N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid), "R-29148" (= 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-1,3-oxazolidin von der Firma Stauffer), "R-28725" (= 3-Dichloracetyl-2,2,-dimethyl-1,3-oxazolidin von der Firma Stauffer),
- 15 "Benoxacor" (siehe Pestic. Man.) (= 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin), "PPG-1292" (= N-Allyl-N-[(1,3-dioxolan-2-yl)-methyl]-dichloracetamid von der Firma PPG Industries), "DKA-24" (= N-Allyl-N-[(allylaminocarbonyl)-methyl]-dichloracetamid von der Firma
- 20 Sagro-Chem), "AD-67" oder "MON 4660" (= 3-Dichloracetyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]decan von der Firma Nitrokemia bzw. Monsanto), "TI-35" (= 1-Dichloracetyl-azepan von der Firma TRI-Chemical RT) "Diclonon" (Dicyclonon) oder "BAS145138" oder "LAB145138" (= 3-Dichloracetyl-
- 25 2,5,5-trimethyl-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonan von der Firma BASF) und "Furilazol" oder "MON 13900" (siehe Pestic. Man.) (= (RS)-3-Dichloracetyl-5-(2-furyl)-2,2-dimethyloxazolidin)

D) N-Acylsulfonamide der Formel (S-IV) und ihre Salze,

46



worin

X_D ist CH oder N;

5 R_D^1 ist $CO-NR_D^5R_D^6$ oder $NHCO-R_D^7$;

R_D^2 ist Halogen, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Haloalkoxy, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl oder (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl;

R_D^3 ist Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl oder (C₂-C₄)-Alkynyl;

10 R_D^4 ist Halogen, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Haloalkoxy, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Phenyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Cyano, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl oder (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl;

15 R_D^5 ist Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkynyl, (C₅-C₆)-Cycloalkenyl, Phenyl oder 3- bis 6-gliedriges Heterocyclyl enthaltend v_D Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, wobei die

20 sieben letztgenannten Reste durch v_D Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Haloalkoxy, (C₁-C₂)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₂)-Alkylsulfonyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl und Phenyl und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Haloalkyl substituiert sind;

20 R_D^6 ist Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl oder (C₂-C₆)-Alkynyl, wobei die drei letztgenannten Reste durch v_D Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy und (C₁-C₄)-Alkylthio substituiert sind, oder

25 R_D^5 und R_D^6 bilden gemeinsam mit dem dem sie tragenden Stickstoffatom einen Pyrrolidinyl- oder Piperidinyl-Rest;

R_D^7 ist Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, wobei die 2 letztgenannten Reste durch v_D Substituenten aus der

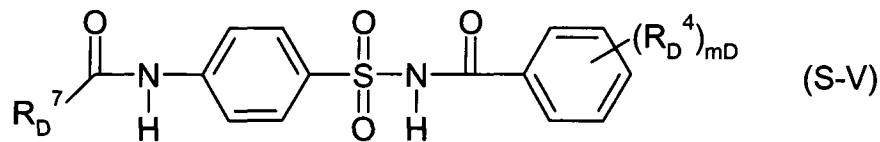
Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₆)-alkoxy und (C₁-C₄)-Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Haloalkyl substituiert sind;

n_D ist 0, 1 oder 2;

5 m_D ist 1 oder 2;

v_D ist 0, 1, 2 oder 3;

davon bevorzugt sind Verbindungen von Typ der N-Acylsulfonamide, z.B. der nachfolgenden Formel (S-V), die z. B. bekannt sind aus WO 97/45016



worin

R_D^7 (C₁-C₆)Alkyl, (C₃-C₆)Cycloalkyl, wobei die 2 letztgenannten Reste durch v_D Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy, Halogen-(C₁-C₆)alkoxy und (C₁-C₄)Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)Alkyl und (C₁-

15 C₄)Haloalkyl substituiert sind;

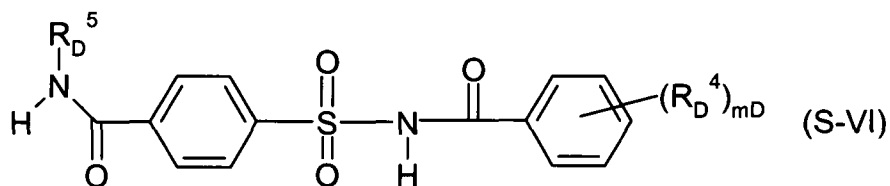
R_D^4 Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, CF₃;

m_D 1 oder 2 bedeutet;

v_D ist 0, 1, 2 oder 3;

20 sowie

Acylsulfamoylbenzoesäureamide, z.B. der nachfolgenden Formel (S-VI), die z.B. bekannt sind aus WO 99/16744,



z.B. solche worin

25 R_D^5 = Cyclo-Propyl und (R_D^4) = 2-OMe ist ("Cyprosulfamide", S3-1),

R_D^5 = Cyclo-Propyl und (R_D^4) = 5-Cl-2-OMe ist (S3-2),

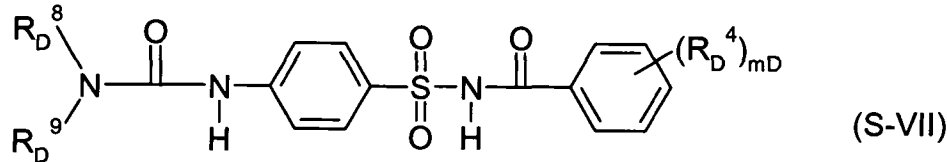
R_D^5 = Ethyl und (R_D^4) = 2-OMe ist (S3-3),

R_D^5 = iso-Propyl und $(R_D^4) = 5\text{-Cl-2-OMe}$ ist (S3-4) und

R_D^5 = iso-Propyl und $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$ ist (S3-5);

sowie

- 5 Verbindungen vom Typ der N-Acylsulfamoylphenylharnstoffe der Formel (S-VII), die z.B. bekannt sind aus der EP-A-365484,



worin

R_D^8 und R_D^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, $(C_1\text{-}C_8)$ -Alkyl, $(C_3\text{-}C_8)$ -Cycloalkyl,

- 10 $(C_3\text{-}C_6)$ -Alkenyl, $(C_3\text{-}C_6)$ -Alkynyl,

R_D^4 Halogen, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkyl, $(C_1\text{-}C_4)$ -Alkoxy, CF_3

m_D 1 oder 2 bedeutet;

davon insbesondere

- 15 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-3-methylharnstoff,
 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-3,3-dimethylharnstoff,
 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)phenyl]-3-methylharnstoff,
 1-[4-(N-Naphthoylsulfamoyl)phenyl]-3,3-dimethylharnstoff,

- 20 G) Wirkstoffe aus der Klasse der Hydroxyaromaten und der aromatisch-aliphatischen Carbonsäurederivate, z.B.

3,4,5-Triacetoxybenzoesäureethylester, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure, 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 4-Hydroxysalicylsäure, 4-Fluorsalicylsäure, 1,2-Dihydro-2-

oxo-6-trifluoromethylpyridin-3-carboxamid, 2-Hydroxyzimtsäure, 2,4-Dichlorzimtsäure, wie sie in der WO 2004084631, WO 2005015994, WO 2006007981, WO

- 25 2005016001 beschrieben sind;

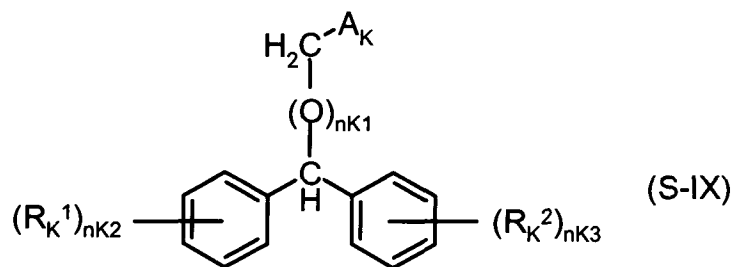
H) Wirkstoffe aus der Klasse der 1,2-Dihydrochinoxalin-2-one, z.B.

1-Methyl-3-(2-thienyl)-1,2-dihydrochinoxalin-2-on, 1-Methyl-3-(2-thienyl)-1,2-dihydrochinoxalin-2-thion, 1-(2-Aminoethyl)-3-(2-thienyl)-1,2-dihydrochinoxalin-2-on-hydro-

- 30

chlorid, 1-(2-Methylsulfonylaminoethyl)-3-(2-thienyl)-1,2-dihydro-chinoxalin-2-on, wie sie in der WO 2005112630 beschrieben sind,

- I) Wirkstoffe, die neben einer herbiziden Wirkung gegen Schädnpflanzen auch
 5 Safenerwirkung an Kulturpflanzen wie Reis aufweisen, wie z. B.
 "Dimepiperate" oder "MY-93" (siehe Pestic. Man.) (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenylethylester), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Molinate bekannt ist,
 "Daimuron" oder "SK 23" (siehe Pestic. Man.) (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-
 10 harnstoff), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Imazosulfuron bekannt ist,
 "Cumyluron" = "JC-940" (= 3-(2-Chlorphenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenylethyl)harnstoff, siehe JP-A-60087254), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,
 15 "Methoxyphenon" oder "NK 049" (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,
 "CSB" (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)benzol) (CAS-Reg. Nr. 54091-06-4 von Kumiai), das als Safener gegen Schäden einiger Herbizide in Reis bekannt ist,
- 20 K) Verbindungen der Formel (S-IX),
 wie sie in der WO-A-1998/38856 beschrieben sind



worin die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- 25 R_K^1, R_K^2 unabhängig voneinander Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-Alkylamino, Nitro;
 A_K COOR_K³ oder COOR_K⁴

R_K^3, R_K^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl, Cyanoalkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, Phenyl, Nitrophenyl, Benzyl, Halobenzyl, Pyridinylalkyl und Alkylammonium,

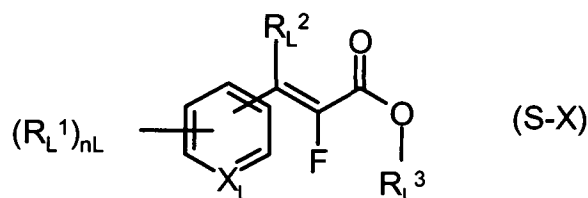
n_K^1 0 oder 1

5 n_K^2, n_K^3 unabhängig voneinander 0, 1 oder 2

vorzugsweise: Methyl-(diphenylmethoxy)acetat (CAS-Regno: 41858-19-9),

L) Verbindungen der Formel (S-X),

10 wie sie in der WO A-98/27049 beschrieben sind



worin die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

X_L CH oder N,

n_L für den Fall, dass $X=N$ ist, eine ganze Zahl von 0 bis 4 und

15 für den Fall, dass $X=CH$ ist, eine ganze Zahl von 0 bis 5,

R_L^1 Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkoxy, Nitro, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, ggf.

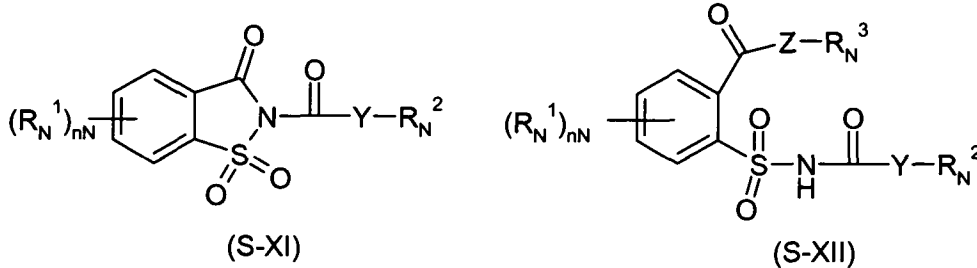
substituiertes. Phenyl, ggf. substituiertes Phenoxy,

R_L^2 Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,

20 R_L^3 Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl, oder Aryl, wobei jeder der vorgenannten C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe, bestehend aus Halogen und Alkoxy substituiert ist; oder deren Salze.

25 M) Wirkstoffe aus der Klasse der 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolone, z.B. 1,2-Dihydro-4-hydroxy-1-ethyl-3-(5-tetrazolylcarbonyl)-2-chinolon (CAS-Regno: 219479-18-2), 1,2-Dihydro-4-hydroxy-1-methyl-3-(5-tetrazolyl-carbonyl)-2-chinolon (CAS-Regno: 95855-00-8), wie sie in der WO-A-199900020 beschrieben sind,

- N) Verbindungen der Formeln (S-XI) oder (S-XII)
wie sie in der WO-A-2007023719 und WO-A-2007023764 beschrieben sind



worin

- 5 R_N^1 Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, Methoxy, Nitro, Cyano, CF₃, OCF₃
Y, Z unabhängig voneinander O oder S,
 n_N eine ganze Zahl von 0 bis 4,
 R_N^2 (C₁-C₁₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Aryl; Benzyl,
Halogenbenzyl,
- 10 R_N^3 Wasserstoff, (C₁-C₆)Alkyl bedeuten;
- O) eine oder mehreren Verbindungen aus Gruppe:
1,8-Naphthalsäureanhydrid,
O,O-Diethyl S-2-ethylthioethyl phosphordithioat (Disulfoton),
- 15 4-Chlorphenyl-methylcarbamate (Mephenate),
O,O-Diethyl-O-phenylphosphorothioat (Dietholate),
4-Carboxy-3,4-dihydro-2H-1-benzopyran-4-essigsäure (CL-304415, CAS-Regno:
31541-57-8),
2-propenyl 1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838, CAS-Regno:
20 133993-74-5),
Methyl-[(3-oxo-1H-2-benzothiopyran-4(3H)-yliden)methoxy]acetate (aus WO-A-
98/13361; CAS-Regno: 205121-04-6),
Cyanomethoxyimino(phenyl)acetonitril (Cyometrinil),
1,3-Dioxolan-2-ylmethoxyimino(phenyl)acetonitril (Oxabetrinil),
- 25 4'-Chlor-2,2,2-trifluoracetophenon-O-1,3-dioxolan-2-ylmethyloxim (Fluxofenim),
4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin (Fencloirim),
Benzyl-2-chlor-4-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carboxylat (Flurazole),

2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191),

einschließlich der Stereoisomeren und der in der Landwirtschaft gebräuchlichen Salze.

5

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

10 Einige der Safener sind bereits als Herbizide bekannt und entfalten somit neben der Herbizidwirkung bei Schadpflanzen zugleich auch Schutzwirkung bei den Kulturpflanzen.

Die Gewichtsverhältnisse von Herbizid(mischung) zu Safener hängt im Allgemeinen von der Aufwandmenge an Herbizid und der Wirksamkeit des jeweiligen Safeners ab
15 und kann innerhalb weiter Grenzen variieren, beispielsweise im Bereich von 200:1 bis 1:200, vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 20:1 bis 1:20. Die Safener können analog den Verbindungen der Formel (I) oder deren Mischungen mit weiteren Herbiziden/Pestiziden formuliert werden und als Fertigformulierung oder Tankmischung mit den Herbiziden bereitgestellt und angewendet werden.

20

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 10000 g/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie
25 jedoch zwischen 0,5 und 5000 g/ha, bevorzugt zwischen 0.5 und 1000 g/ha und ganz besonders bevorzugt zwischen 0.5 und 500 g/ha.

30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea,

Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, 5 Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Cucumis, Cucurbita, Daucus, Glycine, Gossypium, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Pisum, Solanum, Vicia. 10

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, 15 Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea. 20

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

25 Die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere die Verbindungen der Formel (I), eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration auch zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, 30 Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere die Verbindungen der Formel (I), zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren, bzw. in der sequentiellen Anwendung.

Die erfindungsgemäßen Salze, insbesondere die Verbindungen der Formel (I), zeigen einen günstigen Einfluss auf Nachfolgekulturen (Nachbauverhalten), d.h. es wurde keine oder eine extrem niedrige Phytotoxizität (wie beispielsweise in Form (a) hellgrüner bis gelber Blattaderungen, (b) des Vergilbens ganzer Pflanzen, (c) retardierten Pflanzenwachstums, (d) anormaler Entwicklungen jüngerer Pflanzenteile oder der ganzen Pflanze) auf verschiedene Folgekulturen, die gegenüber den erfindungsgemäßen Salzen, insbesondere den Verbindungen der Formel (I) empfindlich sind, wie beispielsweise Zuckerrübe, Sonnenblume oder Cruciferen, wie Raps, Senf und Rüben, beobachtet.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

A. Synthesebeispiele

25 2-Iodbenzolsulfonamid

Eine Lösung von 10 g (46.88 mmol) *N-tert*-Butylbenzolsulfonamid in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird bei -70°C langsam mit 61.5 ml (98.45 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Tetrahydrofuran versetzt. Danach wird die Lösung kurz auf -30°C erwärmt und wieder auf -70°C abgekühlt, anschliessend werden 13.09 g (51.57 mmol) Iod gelöst in 80 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Nach der Zugabe wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 3h gerührt. Danach wird mit 50%iger wässriger Natriumthiosulfat-

Lösung und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und eingedampft. Man erhält 4.3 g (27% d. Th.) *N-tert-Butyl-2-iodbenzolsulfonamid*.

4.3 g (12.68 mmol) *N-tert-Butyl-2-iodbenzolsulfonamid* werden bei Raumtemperatur in 15 ml Trifluoressigsäure 6h gerührt. Der nach dem Eindampfen der Lösung
5 resultierende Feststoff wird mit Wasser gewaschen. Man erhält 3.1 g (86% d. Th.) 2-iodbenzolsulfonamid.

2-Iodbenzolsulfonylisocyanat

Zu einer Lösung von 5.0 g (17.66 mmol) 2-Iodbenzolsulfonamid in 50 ml Xylol
10 werden 2.1 g (21.2 mmol) *n*-Butylisocyanat und 0.04 g (0.35 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zugegeben und 1h bei 150°C (Rückfluss) gerührt. Danach wird eine Lösung von 2.27 g (11.48 mmol) Chlorameisensäuretrichlormethylester in 10 ml Xylol innerhalb von 1.5h bei 120-125°C zugetropft. Danach wird bei 150°C 1h nachgerührt. Schliesslich werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile
15 durch Vakuumdestillation entfernt. Der Rückstand (5.0 g) wird ohne weitere Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet.

2-Iodbenzolsulfonylisocyanat kann mittels IR-Spektroskopie durch das Vorhandensein einer starken NCO-Schwingungsbande bei 2238 cm⁻¹ nachgewiesen werden.

20 1H-NMR-Daten: (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.19 (dd, J = 1.6, 7.6, 1H); 8.17 (dd, J = 1.6, 7.6, 1H); 7.57 (dt, J = 1.6, 8.0, 1H); 7.33 (dt, J = 2.0, 8.0, 1H)

2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamid

25 250 mg (0.88 mmol) 2-Iodbenzolsulfonamid werden mit 253 mg (0.97 mmol) 2-(*N*-phenyloxycarbonyl)amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin in 3 ml Acetonitril vorgelegt. Dann werden 0.26 ml (1.77 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en zugesetzt, und die Lösung wird 1h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird dann mittels 2N Salzsäure langsam auf pH 1 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Diisopropylether gewaschen und getrocknet. Man erhält 360 mg
30 (90% d. Th.) 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamid.

2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-Natriumsalz (= Verbindung I-2 der nachfolgenden Tabelle 1)

Zu einer Lösung von 5.0 g (11.13 mmol) 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamid in 500 ml Acetonitril und 50 ml Wasser werden 0.47 (11.69 mmol) Natriumhydroxid gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Eindampfen der Lösungsmittel und Trocknung am Hochvakuum erhält man das Natriumsalz in quantitativer Ausbeute.
1H-NMR-Daten: (300 MHz, d₆-DMSO, δ, ppm): 8.97 (br. s, 1H); 8.03 (dd, J = 1.7, 7.9, 1H); 7.94 (dd, J = 1.1, 7.8, 1H); 7.44 (dt, J = 1.2, 7.4, 1H); 7.10 (dt, J = 1.7, 7.4, 1H); 3.83 (s, 3H); 2.29 (s, 3H).

In analoger Weise werden erhalten:

2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-Kaliumsalz (= Verbindung I-3 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit Kaliumhydroxid.

1H-NMR-Daten: (300 MHz, d₆-DMSO, δ, ppm): 9.06 (br. s, 1H); 8.04 (dd, J = 1.6, 7.9, 1H); 7.94 (dd, J = 1.0, 7.8, 1H); 7.45 (dt, J = 1.2, 7.7, 1H); 7.11 (dt, J = 1.5, 7.6, 1H); 3.84 (s, 3H); 2.29 (s, 3H).

2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-Lithiumsalz (= Verbindung I-1 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit Lithiumhydroxid.

1H-NMR-Daten: (300 MHz, d₆-DMSO, δ, ppm): 9.56 (br. s, 1H); 8.05 (dd, J = 1.6, 7.9, 1H); 7.95 (dd, J = 1.1, 7.8, 1H); 7.46 (ddd, J = 1.2, 7.4, 7.8, 1H); 7.11 (dt, J = 1.7, 7.7, 1H); 3.86 (s, 3H); 2.30 (s, 3H).

2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-Magnesiumsalz (= Verbindung I-4 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit Magnesiumhydroxid.

¹H-NMR-Daten: (300 MHz, d₆-DMSO, δ, ppm): 8.96 (br. s, 1H); 8.05 (dd, J = 1.6, 7.9, 1H); 7.94 (dd, J = 1.1, 7.8, 1H); 7.44 (dt, J = 1.2, 7.7, 1H); 7.10 (dt, J = 1.7, 7.5, 1H); 3.84 (s, 3H); 2.30 (s, 3H).

- 5 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-Kalziumsalz (= Verbindung I-5 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit Kalziumhydroxid.

¹H-NMR-Daten: (300 MHz, d₆-DMSO, δ, ppm): 8.87 (br. s, 1H); 8.02 (dd, J = 1.7, 7.9, 1H); 7.93 (dd, J = 1.2, 7.8, 1H); 7.43 (dt, J = 1.2, 7.7, 1H); 7.08 (dt, J = 1.7, 7.6,

- 10 1H); 3.83 (s, 3H); 2.28 (s, 3H).

2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-(2-Hydroxyeth-1-yl)ammoniumsalz (= Verbindung I-19 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit 2-Aminoethanol.

- 15 ¹H-NMR-Daten: (300 MHz, d₆-DMSO, δ, ppm): 8.03 (dd, J = 1.7, 7.9, 1H); 7.93 (dd, J = 1.2, 7.8, 1H); 7.71 (br. s, 1H); 7.44 (dt, J = 1.2, 7.8, 1H); 7.09 (dt, J = 1.7, 7.6, 1H); 5.11 (br. s, 1H); 3.83 (s, 3H); 3.57 (t, J = 5.3, 2H); 2.85 (t, J = 5.5, 2H); 2.28 (s, 3H).

- 20 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-Bis-N,N-(2-hydroxyeth-1-yl)ammoniumsalz (= Verbindung I-20 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit 2,2'-Iminodiethanol.

¹H-NMR-Daten: (300 MHz, d₆-DMSO, δ, ppm): 8.02 (dd, J = 1.7, 7.9, 1H); 7.93 (dd, J = 1.2, 7.8, 1H); 7.43 (dt, J = 1.2, 7.7, 1H); 7.08 (dt, J = 1.7, 7.5, 1H); 5.13 (br. s,

- 25 2H); 3.83 (s, 3H); 3.64 (t, J = 5.2, 4H); 2.98 (t, J = 5.5, 4H); 2.28 (s, 3H).

2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-Tris-N,N,N-(2-hydroxyeth-1-yl)ammoniumsalz (= Verbindung I-21 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit 2,2,2'''-Nitrilotriethanol.

- 30 ¹H-NMR-Daten: (300 MHz, d₆-DMSO, δ, ppm): 9.05 (br. s, 1H); 8.05 (dd, J = 1.4, 7.8, 1H); 7.97 (br. d, J = 8.1, 1H); 7.47 (br. t, J = 7.6, 1H); 7.14 (br. t, J = 8.2, 1H); 4.99 (br. s, 3H); 3.86 (s, 3H); 3.65 (br. s, 6H); 3.08 (br. s, 6H); 2.31 (s, 3H).

2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-Ammoniumsalz (= Verbindung I-6 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit Ammoniak.

- 5 1H-NMR-Daten: (300 MHz, d_6 -DMSO, δ , ppm): 9.33 (br. s, 1H); 8.08 (dd, J = 1.6, 7.9, 1H); 8.00 (d, J = 7.6, 1H); 7.50 (t, J = 7.8, 1H); 7.18 (br. t, J = 7.3, 1H); 7.12 (br. s, 3H); 3.87 (s, 3H); 2.34 (s, 3H).

2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-

- 10 Isopropylammoniumsalz (= Verbindung I-15 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit Isopropylamin.

- 1H-NMR-Daten: (300 MHz, d_6 -DMSO, δ , ppm): 9.06 (br. s, 1H); 8.04 (dd, J = 1.6, 7.9, 1H); 7.95 (dd, J = 0.9, 7.7, 1H); 7.63 (br s, 3H); 7.46 (dt, J = 1.0, 7.8, 1H); 7.12 (dt, J = 1.1, 7.4, 1H); 3.84 (s, 3H); 3.26 (spt, J = 6.6, 1H); 2.30 (s, 3H); 1.15 (d, J = 15 6.5, 6H).

2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-

Tetraethylammoniumsalz (= Verbindung I-12 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit Tetraethylammoniumhydroxid.

- 20 1H-NMR-Daten: (300 MHz, d_6 -DMSO, δ , ppm): 8.78 (br. s, 1H); 8.02 (dd, J = 1.6, 7.9, 1H); 7.93 (dd, J = 1.1, 7.8, 1H); 7.43 (ddd, J = 1.3, 7.4, 7.8, 1H); 7.08 (ddd, J = 1.7, 7.4, 7.7, 1H); 3.82 (s, 3H); 3.19 (m, 8H); 2.27 (s, 3H); 1.15 (m, 12H).

2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-

- 25 Tetrapropylammoniumsalz (= Verbindung I-14 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit Tetrapropylammoniumhydroxid.

- 1H-NMR-Daten: (300 MHz, d_6 -DMSO, δ , ppm): 8.76 (br. s, 1H); 8.02 (dd, J = 1.6, 7.9, 1H); 7.92 (dd, J = 1.1, 7.8, 1H); 7.43 (ddd, J = 1.3, 7.4, 7.8, 1H); 7.08 (ddd, J = 1.7, 7.4, 7.7, 1H); 3.82 (s, 3H); 3.12 (m, 8H); 2.27 (s, 3H); 1.60 (m, 8H); 0.89 (t, J = 30 7.3, 12H).

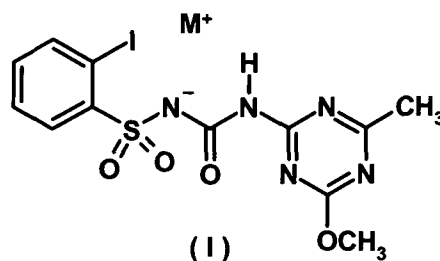
2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamid-

Tetrabutylammoniumsalz (= Verbindung I-18 der nachfolgenden Tabelle 1) durch Reaktion mit Tetrabutylammoniumhydroxid.

1H-NMR-Daten: (300 MHz, d_6 -DMSO, δ , ppm): 8.76 (br. s, 1H); 8.02 (dd, J = 1.7, 7.9, 1H); 7.92 (dd, J = 1.2, 7.8, 1H); 7.42 (dt, J = 1.3, 7.7, 1H); 7.07 (dt, J = 1.7, 7.6, 1H); 3.82 (s, 3H); 3.16 (m, 8H); 2.26 (s, 3H); 1.57 (m, 8H); 1.31 (m, 8H); 0.93 (t, J = 7.5, 12H).

Die in der nachfolgenden Tabelle 1 beschriebenen Verbindungen werden wie direkt zuvor beschrieben oder analog zu den obigen Beispielen erhalten.

Tabelle 1: Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wobei durch M^+ das jeweilige Salz der bezeichnet ist



Verbindung	M^+
I-1	Lithium
I-2	Natrium
I-3	Kalium
I-4	Magnesium
I-5	Calcium
I-6	Ammonium
I-7	Methylammonium
I-8	Dimethylammonium
I-9	Tetramethylammonium

Verbindung	M ⁺
I-10	Ethylammonium
I-11	Diethylammonium
I-12	Tetraethylammonium
I-13	Propylammonium
I-14	Tetrapropylammonium
I-15	Isopropylammonium
I-16	Diisopropylammonium
I-17	Butylammonium
I-18	Tetrabutylammonium
I-19	(2-Hydroxyeth-1-yl)ammonium
I-20	Bis-N,N-(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium
I-21	Tris-N,N,N-(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium
I-22	1-Phenylethylammonium
I-23	2-Phenylethylammonium
I-24	Trimethylsulfonium
I-25	Trimethyloxonium
I-26	Pyridinium
I-27	2-Methylpyridinium
I-28	4-Methylpyridinium
I-29	2,4-Dimethylpyridinium
I-30	2,6-Dimethylpyridinium
I-31	Piperidinium
I-32	Imidazolium
I-33	Morpholinium
I-34	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-7-enium
I-35	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium

B. Formulierungsbeispiele

- 5 a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile eines erfindungsgemäßen Salzen, insbesondere einer Verbindung der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- 10 b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile eines erfindungsgemäßen Salzen, insbesondere einer Verbindung der Formel (I), 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- 15 c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.-Teile eines erfindungsgemäßen Salzes, insbesondere einer Verbindung der Formel (I) mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykoether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277 C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- 20
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
- 25
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man 75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung, insbesondere einer Verbindung der Formel (I),
- 30 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium, 5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat, 3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und

7 Gew.-Teile Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

- 5 f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man
25 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung, insbesondere einer
Verbindung der Formel (I),
5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium
2 Gew.-Teile oleoymethyltaurinsaures Natrium,
10 1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol,
17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und
50 Gew.-Teile Wasser
auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf
einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm
15 mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

C. Biologische Beispiele

20 1. Unkrautwirkung im Voraufbau

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen wurden in
Papptöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form
von benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten
25 erfindungsgemäßen Verbindungen wurden dann als wässrige Suspensionen bzw.
Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 100 bis 800 l/ha in
unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

Nach der Behandlung wurden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter
30 guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der
Pflanzen- bzw. Aufbaus Schäden erfolgte nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen
nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten

Kontrollen. Wie die Ergebnisse zeigen, weisen erfindungsgemäße Verbindungen eine gute herbizide Voraufbauwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf.

- 5 Beispielsweise haben die Verbindungen Nr. I-1, I-2, I-3, I-4, I-12, I-18, I-19 aus Tabelle 1 sehr gute herbizide Wirkung gegen Schädnpflanzen wie, *Matricaria inodora*, *Papaver rhoeas*, *Stellaria media*, und *Viola tricolor* im Voraufbauverfahren bei einer Aufwandmenge von 0.08 kg und weniger Aktivsubstanz pro Hektar.

10

2. Unkrautwirkung im Nachaufbau - Gewächshaus

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern wurden in Plastiktöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Drei Wochen nach der Aussaat wurden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 100 bis 800 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 10 bis 28 Tagen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wurde die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen auch im Nachaufbau eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräuter auf.

Beispielsweise weisen die Verbindungen Nr. I-1, I-2, I-3, I-4, I-12, I-18, I-19 aus Tabelle 1 sehr gute herbizide Wirkung gegen Schädnpflanzen wie *Amaranthus retroflexus*, *Lolium multiflorum*, *Abuthilon theophrasti*, *Matricaria inodora*, *Ipomoea purpurea*, *Panicum minor*, *Stellaria media*, *Solanum nigrum*, *Veronica persica* und *Viola tricolor* im Nachaufbauverfahren bei einer Aufwandmenge von 0.08 kg und weniger Aktivsubstanz pro Hektar auf.

3. Unkrautwirkung im Nachauflauf - Feld

VERSUCHSBESCHREIBUNG

- 5 In einem direkten Vergleich wurden unter Feldversuchsbedingungen (Applikationszeitpunkt 3-5 Blattstadium der getesteten Unkräuter) die Wirksamkeiten der Unkrautkontrolle der aus DE 27 15 786 bekannten freien Säure „2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids“ gegenüber einzelnen erfindungsgemäßen Salzen des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids (Verbindung I-3 (Kaliumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids und I-4 (Magnesiumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids) erfasst, wobei die Bewertung 25 Tage nach Applikation erfolgte. Hinsichtlich der Wirksamkeit wurden sowohl ein Repräsentant eines monokotylen (*Panicum minor*) wie auch eines dikotyledonen (*Solanum nigrum*) Unkrauts nach folgenden Schema bonitiert:

0 % = Keine Kontrolle

100% = Vollständige Kontrolle

20

- In der nachstehenden Tabelle A-1 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt, die eindeutig die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) verbesserte Unkrautkontrolle sowohl hinsichtlich monokotyledoner wie auch dikotyledoner Unkräuter belegen.

25

30

Tabelle A-1

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	<i>Solanum nigrum</i> Kontrolle in %	<i>Panicum minor</i> Kontrolle in %
2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]-benzolsulfonamid	20	70	0
I-3	20 (Säureäquivalent)	84	30
I-4	20 (Säureäquivalent)	85	48

5 In einem weiteren direkten Vergleich wurden unter Feldversuchsbedingungen (Applikationszeitpunkt 2-4 Blattstadium der getesteten Unkräuter) die Wirksamkeiten der Unkrautkontrolle der aus DE 27 15 786 bekannten freien Säure „2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids“ gegenüber dem erfindungsgemäßen Na⁺-Salz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids (erfindungsgemäße Verbindung I-2) bei
10 verschiedenen Aufwandmengen erfasst, wobei die Bewertung 28 Tage nach Applikation erfolgte. Hinsichtlich der Wirksamkeit wurden die Unkräuter *Chenopodium album*, *Fagopyron repens* und *Pennisetum glauca* nach folgenden Schema bonitiert:

15

0 % = Keine Kontrolle

100% = Vollständige Kontrolle

20 In der nachstehenden Tabelle A-2 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt, die eindeutig die durch die erfindungsgemäße Verbindung I-2 verbesserte Unkrautkontrolle gegenüber der freien Säure belegen.

Tabelle A-2

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	<i>Chenopodium album</i> Kontrolle in %	<i>Fagopyron repens</i> Kontrolle in %	<i>Pennisetum glauca</i> Kontrolle In %
2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl)carbamoyl]-benzolsulfonamid	15	90	25	
I-2	15 (Säureäquivalent)	93	30	
2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl)carbamoyl]-benzolsulfonamid	30	98	40	80
I-2	30 (Säureäquivalent)	100	45	85

5 4. Kulturpflanzenverträglichkeit

In weiteren Versuchen im Gewächshaus wurden Samen einer größeren Anzahl von Kulturpflanzen und Unkräutern in sandigem Lehmboden ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Ein Teil der Töpfe wurde sofort wie unter Abschnitt 1 beschrieben
10 behandelt, die übrigen im Gewächshaus aufgestellt, bis die Pflanzen zwei bis drei echte Blätter entwickelt haben und dann wie unter Abschnitt 2 beschrieben mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in unterschiedlichen Dosierungen besprüht. Vier bis fünf Wochen nach der Applikation und Standzeit im Gewächshaus wurde mittels optischer Bonitur festgestellt, dass erfindungsgemäße Verbindungen
15 Gramineen-Kulturen wie Gerste, Hafer, Roggen oder Weizen im Vor- und Nachaufverfahren selbst bei hohen Wirkstoffdosierungen ungeschädigt ließen.

Die erfindungsgemäßen Salze zeigen teilweise eine hohe Selektivität und eignen sich deshalb zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Kulturen.

5

5. Nachbaurverhalten

In weiteren Versuchen wurden die Prüfsubstanzen in verschiedenen Dosierungen in die Erde eingearbeitet. Danach wurden verschiedene Kulturpflanzen in Plastiktöpfen mit der behandelten Erde ausgesät und im Gewächshaus bei einem Tag-/Nacht-Rhythmus von 22°C/14°C angezogen. Vier Wochen später wurde nach folgendem Schema bonitiert.

0% = Keine Schädigung
15 100% = Vollständige Schädigung

Tabellen B1-1 bis B1-5 enthalten die Ergebnisse bei Beprobung von Zuckerrüben bei Anwendung (a) der erfindungsgemäßen Verbindung I-2 und (b) Metsulfuronmethyl bei verschiedenen Aufwandmengen.

20

Tabelle B1-1

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Schädigung der Zuckerrüben in %
I-2	30	92
Metsulfuron- methyl	30	94

Tabelle B1-2

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Schädigung der Zuckerrüben in %
I-2	7.5	85
Metsulfuron- methyl	7.5	90

5

Tabelle B1-3

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Schädigung der Zuckerrüben in %
I-2	1.9	61
Metsulfuron- methyl	1.9	85

10

Tabelle B1-4

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Schädigung der Zuckerrüben in %
I-2	0.5	1
Metsulfuron- methyl	0.5	18

5 Tabelle B1-5

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Schädigung der Zuckerrüben in %
I-2	0.1	0
Metsulfuron- methyl	0.1	11

10 Tabellen B2-1 bis B2-5 enthalten die Ergebnisse bei Beprobung von Raps (*Brassica napus*) bei der Anwendung (a) der erfindungsgemäßen Verbindung I-2 und (b) Metsulfuron-methyl bei verschiedenen Aufwandmengen.

Tabelle B2-1

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Brassica napus Schädigung in %
I-2	30	94
Metsulfuron- methyl	30	96

5 Tabelle B2-2

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Brassica napus Schädigung in %
I-2	7.5	83
Metsulfuron- methyl	7.5	86

Tabelle B2-3

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Brassica napus Schädigung in %
I-2	1.9	29
Metsulfuron- methyl	1.9	54

Tabelle B2-4

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Brassica napus Schädigung in %
I-2	0.5	1
Metsulfuron- methyl	0.5	11

5

10

Tabelle B2-5

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Brassica napus Schädigung In %
I-2	0.1	0
Metsulfuron- methyl	0.1	5

- 5 Tabellen B3-1 bis B3-5 enthalten die Ergebnisse bei Beprobung der Ackerbohne (*Vicia faba*) bei der Anwendung (a) der erfindungsgemäßen Verbindung I-2 und (b) Metsulfuron-methyl bei verschiedenen Aufwandmengen.

Tabelle B3-1

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Vicia faba Schädigung in %
I-2	30	93
Metsulfuron- methyl	30	99

Tabelle B3-2

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Vicia faba Schädigung in %
I-2	7.5	49
Metsulfuron- methyl	7.5	96

Tabelle B3-3

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Vicia faba Schädigung in %
I-2	1.9	2.5
Metsulfuron- methyl	1.9	43

5

Tabelle B3-4

Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Vicia faba Schädigung in %
I-2	0.5	2.5
Metsulfuron- methyl	0.5	8

Tabelle B3-5

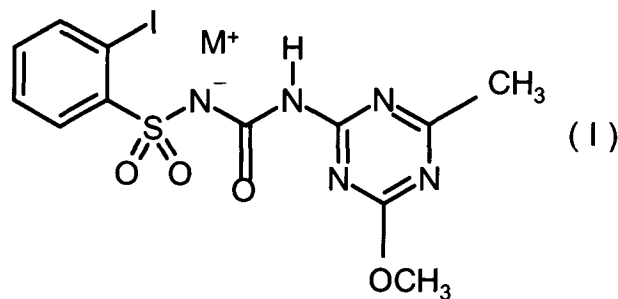
Verbindung	Wirkstoffmenge g ai/ha	Vicia faba Schädigung In %
I-2	0.1	2.5
Metsulfuron- methyl	0.1	5

Patentansprüche

1. Agrochemisch wirksame Salze des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids.

5

2. Agrochemisch wirksame Salze gemäß Anspruch 1 mit der allgemeinen Formel (I)



10

wobei das Kation (M^+)

- (a) ein Ion der Alkalimetalle, bevorzugt Lithium, Natrium, Kalium, oder
- (b) ein Ion der Erdalkalimetalle, bevorzugt Calcium und Magnesium, oder
- (c) ein Ion der Übergangsmetalle, bevorzugt Mangan, Kupfer, Zink und Eisen, oder
- (d) ein Ammonium-Ion, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe (C_1 - C_4)-Alkyl, Hydroxy-(C_1 - C_4)-Alkyl, (C_3 - C_6)-Cycloalkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy-(C_1 - C_4)-alkyl, Hydroxy-(C_1 - C_4)-alkoxy-(C_1 - C_4)-alkyl, (C_1 - C_6)-Mercaptoalkyl, Phenyl oder Benzyl substituiert sind, wobei die zuvor genannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, wie F, Cl, Br oder I, Nitro, Cyano, Azido, (C_1 - C_6)-Alkyl, (C_1 - C_6)-Haloalkyl, (C_3 - C_6)-Cycloalkyl, (C_1 - C_6)-Alkoxy, (C_1 - C_6)-Haloalkoxy und Phenyl substituiert sind, und wobei jeweils zwei

15

20

25

Substituenten am N-Atom zusammen gegebenfalls einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden, oder

- (e) ein Phosphonium-Ion, oder
(f) ein Sulfonium-Ion, bevorzugt Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-sulfonium, oder
(g) ein Oxonium-Ion, bevorzugt Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-oxonium, oder
(h) eine gegebenenfalls einfach oder mehrfach annellierte und/oder durch (C₁-C₄)-Alkyl substituierte gesättigte oder ungesättigte/aromatische N-haltige heterocyclische ionische Verbindung mit 1-10 C-Atomen im Ringsystem

10 ist.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation (M⁺)

- 15 (a) ein Ion der Alkalimetalle, bevorzugt Lithium, Natrium, Kalium, oder
(b) ein Ion der Erdalkalimetalle, bevorzugt Calcium und Magnesium, oder
(c) ein Ion der Übergangsmetalle, bevorzugt Mangan, Kupfer, Zink und Eisen, oder
20 (d) ein Ammonium-Ion, bei dem gegebenenfalls ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)-Alkyl, Hydroxy-(C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₄)-Cycloalkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, Hydroxy-(C₁-C₂)-alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, (C₁-C₂)-Mercaptoalkyl, Phenyl oder Benzyl
25 substituiert sind, wobei die zuvor genannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, wie F, Cl, Br oder I, Nitro, Cyano, Azido, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Haloalkyl, (C₃-C₄)-Cycloalkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Haloalkoxy und Phenyl substituiert sind, und wobei jeweils zwei
30 Substituenten am N-Atom zusammen gegebenfalls einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden, oder

- 5 (e) ein quartäres Phosphonium-Ion, bevorzugt Tetra-((C₁-C₄)-alkyl)-phosphonium und Tetraphenyl-phosphonium, wobei die (C₁-C₄)-Alkylreste und die Phenylreste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit gleichen oder verschiedenen Resten aus der Gruppe Halogen, wie F, Cl, Br oder I, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Haloalkyl, (C₃-C₄)-Cycloalkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy und (C₁-C₂)-Haloalkoxy substituiert sind, oder
- 10 (f) ein tertiäres Sulfonium-Ion, bevorzugt Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-sulfonium oder Triphenyl-sulfonium, wobei die (C₁-C₄)-Alkylreste und die Phenylreste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit gleichen oder verschiedenen Resten aus der Gruppe Halogen, wie F, Cl, Br oder I, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Haloalkyl, (C₃-C₄)-Cycloalkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy und (C₁-C₂)-Haloalkoxy substituiert sind, oder
- 15 (g) ein tertiäres Oxonium-Ion, bevorzugt Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-oxonium, wobei die (C₁-C₄)-Alkylreste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit gleichen oder verschiedenen Resten aus der Gruppe Halogen, wie F, Cl, Br oder I, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Haloalkyl, (C₃-C₄)-Cycloalkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy und (C₁-C₂)-Haloalkoxy substituiert sind, oder
- 20 (h) ein Kation aus der Reihe der folgenden heterocyclischen Verbindungen, wie beispielsweise Pyridin, Chinolin, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, 2,4-Dimethylpyridin, 2,5-Dimethylpyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 5-Ethyl-2-methylpyridin, Piperidin, Pyrrolidin, Morpholin, Thiomorpholin,
- 25 Pyrrol, Imidazol, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)

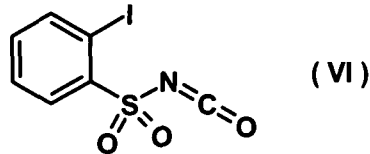
ist.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das
30 Kation (M⁺)
ein Natrium-Ion, ein Kalium-Ion, ein Lithium-Ion, ein Magnesium-Ion, ein Calcium-Ion, ein NH₄⁺-Ion, ein (2-Hydroxyeth-1-yl)ammonium-Ion, Bis-N,N-(2-

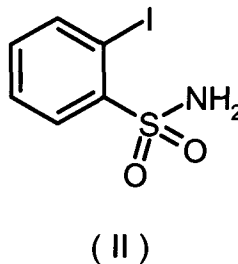
- hydroxyeth-1-yl)ammonium-Ion, Tris-N,N,N-(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium-Ion, ein Methylammonium-Ion, ein Dimethylammonium-Ion, ein Trimethylammonium-Ion, ein Tetramethylammonium-Ion, ein Ethylammonium-Ion, ein Diethylammonium-Ion, ein Triethylammonium-Ion, ein
- 5 Tretraethylammonium-Ion, ein Isopropylammonium-Ion, ein Diisopropylammonium-Ion, ein Tetrapropylammonium-Ion, ein Tetrabutylammonium-Ion, ein 2-(2-Hydroxyeth-1-oxy)eth-1-yl-ammonium-Ion, ein Di-(2-hydroxyeth-1-yl)-ammonium-Ion, ein Trimethylbenzylammonium-Ion, ein Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-sulfonium-Ion, oder ein Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-oxonium-Ion,
- 10 ein Benzylammonium-Ion, ein 1-Phenylethylammonium-Ion, ein 2-Phenylethylammonium-Ion, ein Diisopropylethylammonium-Ion, ein Pyridinium-Ion, ein Piperidinium-Ion, ein Imidazolium-Ion, ein Morpholinium-Ion, ein 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium-Ion ist.
- 15 5. Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation (M⁺) ein Natrium-Ion, ein Kalium-Ion, ein Magnesium-Ion, ein Calcium-Ion, oder ein NH₄⁺-Ion ist.
6. Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das
- 20 Kation (M⁺) ein Natrium-Ion oder ein Kalium-Ion ist.
7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Anspruchs 2
8. Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch
- 25 gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 auf unerwünschte Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
9. Verwendung von mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche
- 30 1 bis 6 zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzen.

10. Herbizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und üblichen Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

5 11. 2-Iodbenzolsulfonylisocyanat der Formel (VI)



10 12. Verfahren zur Herstellung von 2-Iodbenzolsulfonylisocyanat, dadurch gekennzeichnet, dass:
Iodbenzolsulfonamid der Formel (II)



15 mit Phosgen, Diphosgen, oder Thiophosgen bei Temperaturen zwischen 80 °C und 150 °C umgesetzt wird.

20 13. Herbizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und einem oder mehrerer weiterer agrochemischer Wirkstoffe.