



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1441/90

(22) Indleveringsdag: 13 jun 1990

(24) Løbedag: 16 jul 1981

(41) Alm. tilgængelig: 13 jun 1990

(44) Fremlagt: 19 okt 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 3186/81

(30) Prioritet: 17 jul 1980 CH 5481/80 05 nov 1980 CH 8216/80 17 jun 1981 CH 3991/81

(71) Ansøger: *Ciba-Geigy AG; Klybeckstrasse 141; 4002 Basel, CH

(72) Opfinder: Willy *Meyer; CH, Werner *Foery; CH

(51) Int.Cl.5

C 07 D 251/16

A 01 N 47/36

C 07 D 239/69

C 07 D 251/22

C 07 D 251/42

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- og -triazinyl-urinstoffer og salte deraf, fremgangsmåder til deres fremstilling, middel med herbicid og plantevæksthæmmende virkning samt anvendelse af forbindelserne til bekæmpelse af uønsket plantevækst

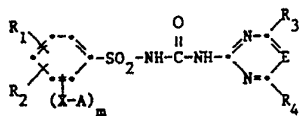
(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 2515/80

(57) Sammendrag:

1441-90

Hidtil ukendte N-phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- og -triazinyl-urinstoffer med almene formel



hvor A betyder en C₁₋₆-halogenalkylgruppe,

E betyder en methingruppe eller nitrogen,

X betyder oxygen, svovl, en sulfinylbro eller sulfonylbro,

m er 1 eller 2,

R₁ betyder hydrogen, halogen, C₁₋₅-alkyl, C₂₋₅-alkenyl eller en gruppe -Y-R₅,

R₂ betyder hydrogen, halogen, C₁₋₅-alkyl, C₂₋₅-alkenyl, C₁₋₄-halogenalkyl, -Y-R₅, -COOR₆, -NO₂ eller -CO-NR₇R₈,

R₃ og R₄ hver for sig betyder hydrogen, C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-

alkoxy, C₁₋₄-alkylthio, C₁₋₄-halogenalkyl, halogen eller alkoxyalkyl med højst 4 carbonatomer,

R₅ og R₆ hver for sig betyder C₁₋₅-alkyl, C₂₋₅-alkenyl eller C₂₋₆-alkynyl,

R₇ og R₈ hver for sig betyder hydrogen, C₁₋₅-alkyl, C₂₋₅-alkenyl eller C₂₋₆-alkynyl, og

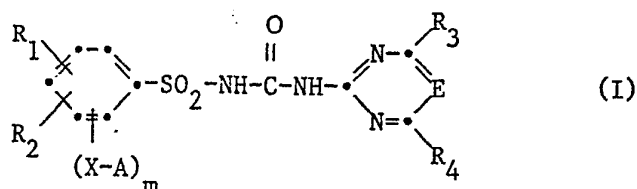
Y betyder oxygen, svovl eller en sulfinylbro eller sulfonylbro,

eller er salte af disse forbindelser, med det forbehold, at m betyder to, når A samtidig betyder -CHF₂, -CF₃, -CH₂-CF₃, -CF₂-CHF₂, -CF₂-CHFCl, -CF₂-CHFBr eller -CF₂-CHF-CF₃, R₃ betyder -OCH₃ eller -CH₃, R₄ betyder -OCH₃, -CH₃, -OC₂H₅, -CH₂-O-CH₃ eller -CH₂-CH₂OCH₃, og phenylkernen ikke er substitueret eller kun er substitueret med en yderligere substituent valgt blandt F, Cl, Br eller -CH₃ i 2-, 3-, 5- eller 6-stillingen til sulfonylgruppen, kan fremstilles ved forskellige fremgangsmåder.

Forbindelserne med formel I har gode præ- og postemergent-selektive herbicide og plantevækstregulerende egenskaber.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte N-phenyl-sulfonyl-N'-pyrimidinyl- og -triazinyl-urinstoffer og salte deraf, en fremgangsmåde til deres fremstilling, 5 midler med herbicid og plantevæksthæmmende virkning indeholdende forbindelserne som virksomt stof samt deres anvendelse til bekæmpelse af ukrudt, først og fremmest til selektiv ukrudtsbekæmpelse i nytteplantekulturer eller til regulering og hæmning af plantevæksten.

10 N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- og -triazinyl-urinstofferne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at de har den almene formel



hvor A betyder en C₁₋₆-halogenalkylgruppe, 15 E betyder en methingruppe eller nitrogen, X betyder oxygen eller svovl, m er 1 eller 2, en af grupperne R₁ og R₂ betyder hydrogen eller halogen, og den anden af grupperne R₁ og R₂ betyder hydrogen, 20 halogen, -COOR₆ eller -NO₂, R₃ og R₄ hver for sig betyder hydrogen, C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-alkoxy, C₁₋₄-alkylthio, C₁₋₄-halogenalkyl, halogen eller alkoxyalkyl med højst 4 carbonatomer, og R₆ betyder C₁₋₅-alkyl, 25 eller er salte deraf, med det forbehold, at m ikke er 1, når A betyder -CHF₂, -CF₃, -CH₂-CF₃, -CF₂-CHF₂, -CF₂-CHFCl, -CF₂-CHFBr eller -CF₂-CHF-CF₃, R₃ betyder -OCH₃ eller -CH₃, R₄ betyder -OCH₃, -CH₃, -OC₂H₅, -CH₂-O-CH₃ eller -CH₂-CH₂-OCH₃, 30 samtidig med at phenylkernen ikke er substitueret eller kun er substitueret med en yderligere substituent valgt

blandt F, Cl, Br eller $-\text{CH}_3$ i 2-, 3-, 5- eller 6-stillingen til sulfonylgruppen.

Det er kendt, at visse urinstofforbindelser, triazinforbindelser og pyrimidinforbindelser har herbicid virkning. I europæisk patentpublikation nr. 1514 og nr. 1515, US-patentskrift nr. 4.127.405, DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.715.786 og FR-patentskrift nr. 1.468.747 er der således for nylig beskrevet arylsulfamoyl-heterocyclylaminocarbamoylforbindelser med herbicid og plantevækstregulerende virkning.

I ovenstående definitioner skal der ved alkyl forstås ligekædet eller fortrinsvis forgrenet alkyl, f.eks. methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, de fire isomere butylgrupper, n-amyl, i-amyl, 2-amyl eller 3-amyl.

Ved alkoxy skal forstås methoxy, ethoxy, n-propyloxy, i-propyloxy samt de fire isomere butyloxygrupper, men især methoxy, ethoxy eller i-propyloxy.

I forbindelse med definitionerne til R_1 og R_2 samt i halogenalkyl skal der ved halogen forstås fluor, chlor og brom, fortrinsvis dog fluor og chlor.

Ved en C_{1-6} -halogenalkylgruppe A skal der forstås en sådan, der bærer et eller flere halogenatomer. Fortrinsvis er flere, eventuelt endog samtlige alkylgruppens hydrogenatomer erstattet med halogenatomer.

Opfindelsen angår som nævnt ligeledes salte af forbindelserne med formlen I. Disse salte kan dannes med aminer, alkalimetal- og jordalkalimetalbaser eller kvaternære ammoniumbaser.

Blandt alkalimetal- og jordalkalimetalhydroxider som saltdannende forbindelser skal især nævnes hydroxider af li-

thium, natrium, kalium, magnesium eller calcium, især dog af natrium eller kalium.

Som eksempler på aminer, der er egnede til saltdannelsen, kan nævnes primære, sekundære og tertiære aliphatiske og aromatiske aminer, såsom methylamin, ethylamin, propylamin, i-propylamin, de fire isomere butylaminer, dimethylamin, diethylamin, diethanolamin, dipropylamin, diisopropylamin, di-n-butylamin, pyrrolidin, piperidin, morpholin, trimethylamin, triethylamin, tripropylamin, quinolidin, pyridin, quinolin og i-quinolin, især ethyl-, propyl-, diethyl- eller triethylamin, først og fremmest isopropylamin og diethanolamin.

Eksempler på kvaternære ammoniumbaser er generelt kationerne af halogenammoniumsalte, f.eks. tetramethylammoniumkationen, trimethylbenzylammoniumkationen, triethylbenzylammoniumkationen, tetraethylammoniumkationen, trimethylethylammoniumkationen, men også ammoniumkationen.

Blandt forbindelserne ifølge opfindelsen foretrækkes de forbindelser, hvori grupperne R_3 og R_4 tilsammen indeholder højst 4 carbonatomer.

Forbindelserne ifølge opfindelsen kan opdeles i to undergrupper, der består af forbindelser, i hvilke

- a) m er 1, og
- b) m er 2.

Blandt forbindelserne i gruppe a) foretrækkes sådanne, hvori gruppen -X-A er i 2- eller 3-stillingen til sulfonylgruppen. Blandt disse foretrækkes igen de forbindelser, hvori gruppen -X-A er i 2-stillingen.

Blandt forbindelserne i gruppe b) er en foretrukken gruppe de forbindelser, i hvilke de to grupper -X-A er i 2- og 5-stilling til sulfonylgruppen.

Blandt de ovenfor anførte forbindelser hørende til undergrupperne a) og b) foretrækkes sådanne, hvori grupperne R_3 og R_4 tilsammen indeholder højst 4 carbonatomer. De særligt foretrukne grupper af forbindelser er således sådanne forbindelser med formlen I, hvori

ab) kun én gruppe $-X-A$ er i 2-stillingen til sulfonylgruppen, og grupperne R_3 og R_4 tilsammen indeholder højst 4 carbonatomer, og

- 10 bb) to grupper $-X-A$ er i 2- og 5-stillingen til sulfonylgruppen, og grupperne R_3 og R_4 tilsammen indeholder højst 4 carbonatomer.

Blandt forbindelserne i gruppen bb) foretrækkes sådanne, hvori A betyder $-\text{CHF}_2$, $-\text{CF}_3$ eller $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$.

- 15 Blandt forbindelserne i gruppen ab) foretrækkes sådanne, hvori R_1 betyder hydrogen, og gruppen R_2 er i 5- eller 6-stilling til sulfonylgruppen.

Blandt disse forbindelser foretrækkes igen sådanne, hvori R_2 betyder hydrogen, fluor, nitro eller COOR_6 .

- 20 Ganske særligt foretrækkes heraf igen de forbindelser, i hvilke de to substituenten R_1 og R_2 betyder hydrogen, R_3 betyder chlor, fluor, methyl, chlormethyl, ethoxy, i-propyloxy, ethyl eller methoxy, og R_4 betyder methyl, ethyl, methoxy eller ethoxy.

- 25 Endnu to af den sidste gruppe foretrukne undergrupper er grupper af forbindelser, i hvilke

α) broleddet X er oxygen, og

β) gruppen A udgøres af $-\text{CF}_2\text{G}$, hvori G betyder hydrogen, fluor, chlor, brom, trifluormethyl eller methyl.

Inden for gruppen β) skal de forbindelser fremhæves, i hvilke G betyder chlor, brom eller trifluormethyl.

En lige så foretrukken stilling som forbindelserne i grupperne α) og β) indtager de forbindelser, hvori gruppen A betyder $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ eller $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$.

Som foretrukne enkeltforbindelser ifølge opfindelsen skal nævnes:

10 N-(2-difluormethoxyphenyl-sulfonyl)-N'-(4-ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-urinstof,

N-(2-difluormethoxyphenyl-sulfonyl)-N'-(4,6-diethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-urinstof,

N-[2-difluormethoxyphenyl-sulfonyl]-N'-(4-chlor-6-methylpyrimidin-2-yl)-urinstof,

15 N-(2-pentafluorethoxyphenyl-sulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-urinstof,

N-(2-difluormethylthiophenyl-sulfonyl)-N'-(4-chlor-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)-urinstof,

20 N-[2,5-bis-(difluormethoxy)-phenyl-sulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-urinstof,

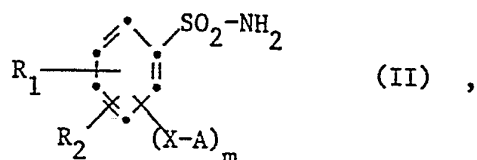
N-(2-difluormethoxyphenyl-sulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-isopropoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-urinstof,

N-(2-difluormethylthiophenyl-sulfonyl)-N'-(4-ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-urinstof og

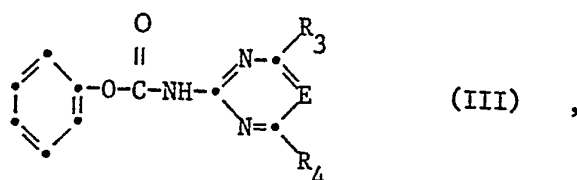
25 N-(2-difluormethoxyphenyl-sulfonyl)-N'-(4-chlor-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)-urinstof.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man

a) omsætter et phenylsulfonamid med formlen

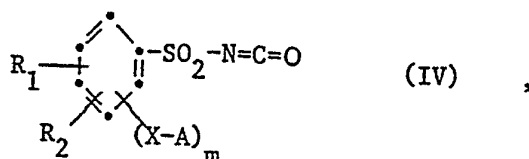


hvor A, R_1 , R_2 , X og m har de under formlen I angivne betydninger, i nærværelse af en base med et N-pyrimidinyl- eller -triazinylcarbammat med formlen

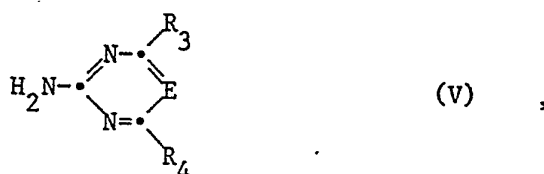


10 hvori E, R_3 og R_4 har de under formlen I anførte betydninger, og eventuelt omdanner den dannede forbindelse til et salt deraf,

b) omsætter et phenylsulfonylisocyanat med formlen

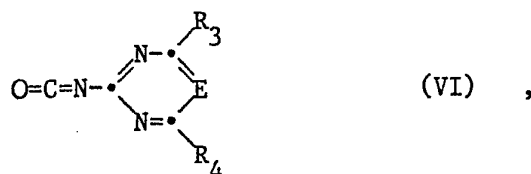


15 hvori A, R_1 , R_2 , m og X har de under formlen I anførte betydninger, med en amin med formlen



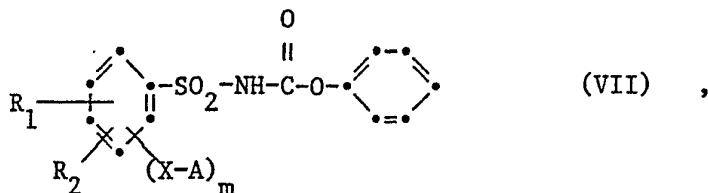
hvor E , R_3 og R_4 har de under formel I angivne betydninger, eventuelt i nærværelse af en base og eventuelt omdanner en dannet forbindelse til et salt deraf,

- 5 c) omsætter et sulfonamid med den ovenfor anførte formel II, eventuelt i nærværelse af en base, med et isocyanat med formel



- hvor E , R_3 og R_4 har de ovenfor under formel I anførte betydninger, og eventuelt omdanner en dannet forbindelse til et salt deraf, eller

- d) omsætter et N-phenylsulfonylcarbamat med formel



- hvor A , R_1 , R_2 , m og X har de under formel I angivne betydninger, med en amin med den ovenfor anførte formel V og om ønsket omsætter et opnået sulfonylurinstof med formel I med en amin, et alkalimetall- eller jordalkalimetallhydroxid eller en kvaternær ammoniumbase.

- Fremgangsmåden ifølge opfindelsen gennemføres i et indifferert organisk opløsningsmiddel.

Den eventuelle omdannelse af forbindelserne med formel I til salte kan gennemføres ved hjælp af aminer, alkalimetall- eller jordalkalimetallhydroxider eller kvaternære ammoniumbaser. Omdannelsen kan eksempelvis gennemføres ved

omsætning med den ækvimolære mængde base og afdampning af opløsningsmidlet.

- 5 Udgangsmaterialerne med formlerne II, IV og VII er for en dels vedkommende hidtil ukendte forbindelser og kan fremstilles under anvendelse af følgende fremgangsmåder:

De som mellemprodukter anvendte sulfonamider med formlen II fremstilles ud fra de tilsvarende aniliner ved diazotering og ombytning af diazogruppen med svovldioxid i nærværelse af en katalysator, såsom kobber-I-chlorid i salt-
10 syre eller eddikesyre, og omsætning af det dannede phenylsulfonylchlorid med ammoniumhydroxidopløsning.

Phenylsulfonylisocyanaterne med formlen IV kan også fremstilles ved omsætninger af sulfonamiderne med formlen II
15 med phosgen i nærværelse af butylisocyanat i et chloreret carbonhydrid som opløsningsmiddel ved tilbagesvalingstemperatur. Lignende fremgangsmåder er beskrevet i "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry", bind VI, 223-241, Academic Press New York og London.

- 20 N-Phenylsulfonylcarbamaterne med formlen VII fremstilles ved omsætning af sulfonamiderne med formlen II med diphenylcarbammat i nærværelse af en base. Tilsvarende fremgangsmåder er beskrevet i japansk patentskrift nr. 61.169.

25 Udgangsmaterialerne med formlerne III, V og VI er kendte forbindelser eller kan fremstilles under anvendelse af kendte fremgangsmåder.

Isocyanater med formlen VI kan fremstilles ved omsætning af aminer med formlen V med oxalylchlorid i chlorerede carbonhydrider som opløsningsmidler. Aminer med formlen V
30 er kendte forbindelser, og de er for en dels vedkommende handelsprodukter eller kan fremstilles under anvendelse af

kendte fremgangsmåder, jf. "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", bind XIV, Interscience Publishers, New York, London.

- 5 Omsætningerne til dannelse af forbindelser med formlen I gennemføres fordelagtigt i aprot, indifferente, organiske opløsningsmidler, såsom methylenchlorid, tetrahydrofuran, acetonitril, dioxan eller toluen.

- Reaktionstemperaturerne ligger fortrinsvis mellem -20 og
10 120°C. Omsætningerne forløber sædvanligvis svagt exotermt og kan gennemføres ved stuetemperatur. For at forkorte reaktionstiden eller for at initiere omsætningen er det hensigtsmæssigt at opvarme reaktionsblandingen kortvarigt til kogepunktet. Reaktionstiderne kan ligeledes afkortes
15 ved tilsætning af nogle dråber base som reaktionskatalysator.

- Slutprodukterne kan isoleres ved inddampning og/eller afdampning af opløsningsmidlet og renses ved omkrystallisation eller udrivning af den faste remanens i opløsnings-
20 midler, hvori de ikke er letopløselige, såsom ethere, aromatiske carbonhydrider eller chlorerede carbonhydrider.

De virksomme stoffer med formlen I er stabile forbindelser. Deres håndtering kræver ingen særlige foranstaltninger.

- 25 Forbindelserne med formlen I har kraftige plantevæksthæmmende egenskaber. Forbindelserne påvirker både monokotyledoner og dikotyledoner i deres vækst.

- Forbindelserne med formlen I kan således anvendes til selektiv hæmning af væksten af f.eks. de i landbruget i
30 tropiske egne ofte som såkaldte jorddækningsplanter (dækafgrøder) udplantede leguminoser, således at jorderosionen mellem planterne forhindres, uden at jorddæk-

ningsplanterne dog konkurrerer med kulturplanterne.

Endvidere er forbindelserne med formlen I velegnede til at forhindre spiring af oplagrede kartofler. Hos kartofler
5 dannes der ved oplagring om vinteren ofte spirer, hvilket har til følge, at kartoflerne bliver rynkede, får vægttab og rådner.

Ved anvendelse af større mængder af forbindelserne med formlen I beskadiges alle de afprøvede planter i deres
10 udvikling i en sådan grad, at de dør.

Ved anvendelse af mindre mængder af forbindelser med formlen I udmærker de sig ved gode selektiv-væksthæmmende og selektiv-herbicide egenskaber, hvilket gør dem velegnede til anvendelse i nytteplantekulturer, især i korn, bom-
15 uld, soja, majs og ris. Der opnås samtidig en delvis beskadigelse af ukrudt, som ellers kun opnås med totalherbicide.

Midlet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at det foruden bære- og/eller andre tilsætningsstoffer som
20 virksom forbindelse indeholder mindst én forbindelse ifølge opfindelsen med formlen I og/eller et salt deraf.

De omhandlede forbindelsers virkningsmåde er usædvanlig. Mange af dem er translocerbare, dvs. de optages af planterne og transporteres til andre steder, hvor de så ud-
25 øver deres virkning. Det usædvanlige består i, at de virksomme stoffer ikke blot kan transloceres gennem karbundterne i veddelen, fra rødderne til bladene, men også gennem sirørene i bastdelen fra bladene tilbage til rødderne. Det er således eksempelvis muligt ved overfladebe-
30 handling af flerårige ukrudtsplanter at beskadige disse ned i rødderne. De omhandlede forbindelser med formlen I er i sammenligning med andre herbicidt virksomme forbindelser og forbindelser med vækstregulerende virkning

virksomme ved meget små anvendelsesmængder.

De omhandlede herbicide og plantevæksthæmmende midler anvendes til præemergent og postemergent ukrudtsbekæmpelse og til hæmning af plantevæksten af monokotyle og dikotyle planter, især græsser, tropiske jorddækningsplanter og sideskud på tobaksplanter.

Forbindelserne ifølge opfindelsen anvendes på uændret form eller fortrinsvis i form af et middel sammen med de i formuleringsteknikken gængse hjælpemidler og forarbejdes derfor f.eks. til emulsionskoncentrater, direkte sprøjtbare eller fortyndelige opløsninger, fortyndede emulsioner, sprøjtepulvere, opløselige pulvere, puddere, granulat, indkapslede præparater, f.eks. i polymere stoffer, på kendt måde. Anvendelsesfremgangsmåderne, såsom sprøjtning, forstøvning, pudring, udstrøning eller vanding, vælges på samme måde som midlets art afhængigt af det ønskede mål og de givne forhold.

Præparaterne, dvs. midlet indeholdende det virksomme stof med formlen I og eventuelt et fast eller flydende tilsætningsstof, tilberedninger eller sammensætninger fremstilles på kendt måde, f.eks. ved omhyggelig blanding og/eller formaling af de virksomme stoffer med strækkemidler, f.eks. med opløsningsmidler, faste bærestoffer og eventuelt overfladeaktive forbindelser (tensider).

Som opløsningsmidler kan eksempelvis anvendes aromatiske carbonhydrider, fortrinsvis fraktionerne C₈-₁₂, f.eks. xylenblandinger eller substituerede naphthalener, phthal-syreestere, såsom dibutyl- eller dioctylphthalat, aliphatiske carbonhydrider, såsom cyclohexan eller paraffiner, alkoholer og glycoler samt deres ethere og estere, såsom ethanol, ethylenglycol, ethylenglycolmonomethyl- eller

-ethylether, ketoner, såsom cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, såsom N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylsulfoxid eller dimethylformamid, samt eventuelt epoxiderede planteolier, såsom epoxideret kokosolie eller sojaolie,
5 eller vand.

Som faste bærestoffer, f.eks. til puddere og disperbare pulvere, anvendes i reglen naturligt stencmel, såsom calcit, talkum, kaolin, montmorillonit eller attapulgit. Til forbedring af de fysiske egenskaber kan der også til-
10 sættes højdispers kiselsyre eller højdisperse absorptionsdygtige polymere. Som kornformige, adsorberende granulatbærematerialer kan anvendes porøse typer som f.eks. pimpsten, knuste teglsten, sepiolit eller bentonit, og som ikke-sorptive bærematerialer f.eks. calcit eller sand.
15 Derudover kan der anvendes et stort antal forgranulerede materialer af uorganisk eller organisk natur, såsom især dolomit eller findelte planterester.

Som overfladeaktive forbindelser kan der alt efter arten af det virksomme stof med formlen I, som skal bringes på
20 præparatform, anvendes ikke-ionogene, kationaktive og/eller anionaktive tensider med gode emulgeringsegenskaber, dispergeringsegenskaber og befugtningsegenskaber. Ved tensider skal der også forstås tensidblandinger.

Egnede anioniske tensider kan være såvel såkaldte vandop-
25 løselige sæber som vandopløselige syntetiske overfladeaktive forbindelser.

Som eksempler på sæber kan nævnes alkalimetal-, jordalkalimetal- og eventuelt substituerede ammoniumsalte af højere fedtsyrer (C_{10} - C_{22}), såsom f.eks. Na- eller K-saltene af
30 olie- eller stearinsyre, eller af naturlige fedtsyreblandinger, der eksempelvis kan udvindes fra kokos- eller talgolie. Endvidere kan der også anvendes fedtsyre-methyl-aurin-
salte.

Der anvendes dog ofte såkaldte syntetiske tensider, især
35 fedtsulfonater, fedtsulfater, sulfonerede benzimidazol-derivater eller alkylarylsulfonater.

- Fedtsulfonaterne eller fedtsulfaterne foreligger i reglen som alkalimetall-, jordalkalimetall- eller eventuelt substituerede ammoniumsalte og indeholder en alkylgruppe med 8-22 C-atomer, idet alkyl også omfatter alkylgruppen af
- 5 acylgrupperne, f.eks. Na- eller Ca-saltet af ligninsulfonsyre, af dodecylsvovlsyreester eller af en af naturlige fedtsyrer fremstillet fedtalkoholsulfatblanding. Til denne gruppe hører også saltene af svovlsyreestrene og sulfonsyrer af fedtalkohol-ethylenoxid-addukter. De sulfonerede benz-
- 10 imidazolderivater indeholder fortrinsvis to sulfonsyregrupper og en fedtsyregruppe med 8-22 C-atomer. Alkylarylsulfonater er eksempelvis Na-, Ca- eller triethanolaminsaltene af dodecylbenzensulfonsyre, af dibutyl-naphthalensulfonsyre eller af et naphthalensulfonsyre-formaldehydkondensations-
- 15 produkt.

Der kan endvidere også anvendes tilsvarende phosphater, såsom f.eks. saltene af phosphorsyreesteren af et p-nonylphenol-(4-14)-ethylenoxid-addukt.

- Som ikke-ioniske tensider anvendes i første række poly-
- 20 glycoletherderivater af aliphatiske eller cycloaliphatiske alkoholer, mættede eller umættede fedtsyrer og alkylphenoler, som kan indeholde 3-30 glycolethergrupper og 8-20 C-atomer i den (aliphatiske) carbonhydridgruppe og 6-18 C-atomer i alkylgruppen i alkylphenolerne.
- 25 Andre egnede ikke-ioniske tensider er de vandopløselige, 20-250 ethylenglycolethergrupper og 10-100 propylenglycolethergrupper indeholdende polyethylenoxidaddukter til polypropylenglycol, ethylendiaminopolypropylenglycol og alkylpolypropylenglycol med 1-10 C-atomer i alkylkæden. De
- 30 nævnte forbindelser indeholder sædvanligvis 1-5 ethylen-glycolenheder pr. propylenglycolenhed.

- Som eksempler på ikke-ioniske tensider kan nævnes nonylphenolpolyethoxyethanoler, ricinusoliepolyglycolethere, polypropylen-polyethylenoxidaddukter, tributylphenoxy-
- 35 polyethanol, polyethylenglycol og octylphenoxypolyethoxy-

ethanol.

Der kan endvidere også anvendes fedtsyreestere af polyoxyethylensorbitan, såsom polyoxyethylensorbitan-trioleat.

- Som kationiske tensider anvendes især kvaternære ammonium-
- 5 salte, der som N-substituent indeholder mindst én alkylgruppe med 8-22 C-atomer, og som yderligere substituenten indeholder lavere, eventuelt halogenerede alkyl-, benzyl- eller lavere hydroxyalkylgrupper. Saltene foreligger fortrinsvis som halogenider, methylsulfater eller ethylsulfater, f.eks. stearyltrimethylammoniumchlorid eller benz-
- 10 yldi(2-chlorethyl)ethylammoniumbromid.

De i formuleringsteknikken gængse tensider er bl.a. beskrevet i følgende publikationer:

- "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC
- 15 Publishing Corp., Ringwood, New Jersey, 1979.
- Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1964.

- De herbicide midler indeholder i reglen 0,1 - 95, især 0,1 - 80% virksomt stof med formlen I, 1 - 99,9% af et
- 20 fast eller flydende tilsætningsstof og 0 - 25, især 0,1 - 25% tensid.

Foretrukne præparatformer har især nedenstående sammensætning, hvor procentangivelserne er på vægtbasis:

Opløsninger

- 25 Virksomt stof: 1 - 30, fortrinsvis 5 - 20%
- Opløsningsmiddel: 99 - 0, fortrinsvis 95 - 0%
- Overfladeaktivt middel: 0 - 99, fortrinsvis 0 - 95%

Emulgerbare koncentreter

- Virksomt stof: 1 - 20, fortrinsvis 5 - 10%
- 30 Overfladeaktivt middel: 5 - 30, fortrinsvis 10 - 20%
- Flydende bærestof: 50 - 94, fortrinsvis 70 - 85%

Pudderpræparater

Virksomt stof:	0,1 - 10, fortrinsvis	0,1 - 1%
Fast bærestof:	99,9 - 90, fortrinsvis	99,9 - 99%

Suspensionskoncentrater

5 Virksomt stof:	5 - 75, fortrinsvis	10 - 50%
Vand:	94 - 25, fortrinsvis	90 - 30%
Overfladeaktivt stof:	1 - 40, fortrinsvis	2 - 30%

Fugtepulvere

Virksomt stof:	0,5 - 90, fortrinsvis	1 - 80%
10 Overfladeaktivt stof:	0,5 - 20, fortrinsvis	1 - 15%
Fast bærestof:	5 - 95, fortrinsvis	15 - 90%

Granulater

Virksomt stof:	0,5 - 30, fortrinsvis	3 - 15%
Fast bærestof:	99,5 - 70, fortrinsvis	97 - 85%

- 15 Selv om der som handelsvare foretrækkes et koncentreret middel, fortyndes dette som regel ved den endelige anvendelse. Anvendelsesformerne kan fortyndes til et indhold af virksomt stof på ned til 0,001%. De anvendte mængder udgør i reglen fra 0,01 til 10 kg virksomt stof pr. hektar,
- 20 fortrinsvis 0,025 til 5 kg virksomt stof pr. hektar.

Midlerne kan også indeholde andre tilsætningsstoffer, såsom stabilisatorer, skumdæmpningsmidler, viskositetsregulerende midler, bindemidler, hæftemidler samt gødningstoffer og andre virksomme stoffer til opnåelse af særlige virkninger.

- 25 Opfindelsen illustreres nærmere i de følgende eksempler.

FremstillingseksemplerEksempel 1

a) 2-Difluormethoxyphenyl-sulfonylchlorid.

Til en opløsning af 6,4 g kobbersulfat i 276 ml 36%'s
saltsyre og 72 ml vand sættes dråbevis under afkøling ved
5 0°C 101,2 g 40%'s natriumhydrogensulfitopløsning. Til den
dannede opløsning sættes samtidig og dråbevis 101,2 g 40%'s
natriumhydrogensulfitopløsning og en til -10°C afkølet
diazoniumsaltopløsning, som er fremstillet ved dråbevis
tilsætning af 28,8 g natriumnitrit i 44 ml vand til en
10 opløsning af 39 ml vand, 84 ml 36%'s saltsyre og 63,7 g
2-difluormethoxy-anilin under afkøling. Der sker en op-
varmning af reaktionsblandingen til 30°C under samtidig
gasudvikling. Efter omrøring af reaktionsblandingen i
18 timer udskilles en brun olie. Den organiske fase isoleres,
15 og den vandige fase ekstraheres med methylenchlorid. De
organiske faser hældes sammen og inddampes, hvorved der
som råprodukt fås 80,3 g 2-difluormethoxyphenyl-sulfonyl-
chlorid i form af en brun olie.

b) 2-Difluormethoxyphenyl-sulfonamid.

20 Til en blanding af 250 ml methylenchlorid, 250 ml vand og
250 ml 30%'s ammoniakopløsning sættes langsomt en opløs-
ning af 80,3 g rå 2-difluormethoxyphenyl-sulfonylchlorid
i 50 ml methylenchlorid. Når den eksoterme reaktion er
stilnet af, koges reaktionsblandingen i 2 timer ved tilbage-
25 svaling. Efter vask af den organiske fase med vand, tør-
ring over natriumsulfat, inddampning og omkrystallisation
fra methanol fås 40,5 g 2-difluormethoxyphenyl-sulfonamid
med smp. 128-130°C.

Eksempel 2

a) 2-Pentafluorethoxy-sulfonylchlorid.

Til en opløsning af 6,4 g kobbersulfat i 276 ml 36%'s
saltsyre og 72 ml vand sættes dråbevis under afkøling
ved 0°C 101,2 g 40%'s natriumhydrogensulfitopløsning. Til
den fremstillede opløsning sættes samtidig og dråbevis

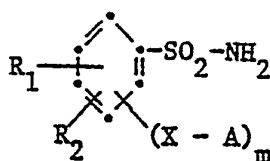
101,2 g 40%'s natriumhydrogensulfitopløsning og en til
-10°C afkølet diazoniumsaltopløsning, som er blevet frem-
stillet ved dråbevis tilsætning af 28,8 g natriumnitrit
i 44 ml vand til en opløsning af 39 ml vand, 84 ml 36%'s
5 saltsyre og 90,8 g 2-pentafluorethoxy-anilin under afkø-
ling. Derved sker der en opvarmning af reaktionsblandingen
til 30°C under samtidig gasudvikling. Efter omrøring af
reaktionsblandingen i 18 timer udskilles en brun olie.
Den organiske fase isoleres, og den vandig fase ekstrahe-
10 res med methylenchlorid. De organiske faser sammenblandes
og inddampes, hvorved man som råprodukt får 2-pentafluor-
ethoxyphenyl-sulfonylchlorid i form af en brun olie.

b) 2-Pentafluorethoxyphenyl-sulfonamid.

Til en blanding af 250 ml methylenchlorid, 250 ml vand
15 og 250 ml 30%'s ammoniakopløsning sættes en opløsning
af det ifølge eksempel 2a fremstillede rå 2-pentafluor-
ethoxyphenyl-sulfonylchlorid i 50 ml methylenchlorid.
Når den eksoterme reaktion er stilnet af, koges reaktions-
blandingen i 2 timer med tilbagesvaling. Efter vask af
20 den organiske fase med vand, tørring over natriumsulfat,
inddampning og omkrystallisation fra methanol fås
65,0 g 2-pentafluorethoxyphenyl-sulfonamid med smp.-
145-46°C.

På tilsvarende måde fremstilles de følgende hidtil ukend-
25 te, specielt til syntesen af forbindelserne med formlen I
udviklede mellemprodukter.

Tabel 1



R_1	R_2	X	A	m	X-A-grup- pens stilling	Fysiske data
H	H	O	$-C_2F_5$	1	2	Smp. 145-146° C
6-COOCH ₂ CH ₃	H	O	$-CHF_2$	1	2	
6-COOCH ₂ CH ₃	H	S	$-CHF_2$	1	2	
6-Cl	5-Cl	O	$-CHF_2$	1	2	
6-Cl	5-Cl	S	$-CHF_2$	1	2	
H	H	O	$-CHF_2$	2	2,5	
H	H	S	$-CHF_2$	2	2,5	
H	6-NO ₂	O	$-CHF_2$	1	3	
6-COOCH ₂ CH ₃	H	O	$-CF_3$	1	2	
6-COOCH ₂ CH ₃	H	S	$-CF_3$	1	2	
6-COOCH ₂ CH ₃	H	O	$-CF_2CHF_2$	1	2	
6-COOCHCH ₃	H	S	$-CF_2CHF_2$	1	2	

	37%'s vandig formaldehydopløs-		
	ning	0,2%	0,2%
	Siliconeolie i form af en 75%'s		
	vandig emulsion	0,8%	0,8%
5	Vand	32%	77%

Det fintformalede virksomme stof blandes grundigt med tilsætningsstofferne. På denne måde fås et suspensionskoncentrat, hvoraf der ved fortynding med vand kan fremstilles suspensioner med en vilkårlig ønsket koncentration.

10	g) <u>Saltopløsning</u>	
	Virksomt stof	5%
	Isopropylamin	1%
	Octylphenolpolyethylen-	
	glycolether (78 mol C_2H_4O)	3%
15	Vand	91%

Biologiske eksempler

Eksempel 8: Påvisning af herbicid virkning før planter-
nes spiring.

- I væksthushedsudsås plantefrø i blomsterpotter med en diameter på 12-15 cm. Umiddelbart derpå behandles jordoverfladen med en vandig dispersion eller opløsning af den virksomme forbindelse. Der anvendes koncentrationer på 4 kg virksom forbindelse pr. hektar. Potterne holdes derpå i væksthushuset ved en temperatur på 22-25°C og en relativ luftfugtighed på 50-70%. Efter 3 ugers forløb foretages bestemmelsen under anvendelse af følgende bedømmelsesskala:
- 1: Ingen spiring eller planterne er helt døde,
 - 2-3: meget kraftig virkning,
 - 4-6: moderat virkning,
 - 7-8: ringe virkning,
 - 9: ingen virkning (som ubehandlede kontrolplanter).

Præemergensvirkning

Anvendt mængde: 4 kg virksom forbindelse/ha

Forbindelse nr.	Avena	Setaria	Sinapis	Stellaria
1	2	1	2	1
2	6	4	2	2
19	2	1	2	1
261	6	3	2	2
302	4	1	2	2
303	3	1	2	2
312	7	3	2	2
323	3	2	2	2
342	5	4	2	2
344	4	2	2	2
345	3	1	2	2
352	4	2	2	2
566	2	1	2	2
701	2	1	2	1

Anvendt mængde: 0,5 kg virksom forbindelse/ha

Forbindelse nr.	Avena	Setaria	Sinapis	Stellaria
567	6	3	2	2
568	2	1	2	1

Eksempel 9: Påvisning af selektivitet ved præemergens-
 25 anvendelse

Under anvendelse af samme forsøgsmetode som i eksempel 8. behandles et større antal plantefrø med forskellige mængder anvendt virksom forbindelse. Ved bedømmelsen anvendes samme bedømmelsesskala. Resultaterne er anført i det følgende.
 30 gende.

Forsøgsresultater (præemergens)

Virkning	Forb. nr. 19				Forb. nr. 24			
Anvendt mængde kg virk.forb./ha								
Forsøgsplante	0,25	0,12	0,06	0,03	0,25	0,12	0,06	0,03
Hvede	5	6	7	9	9	9	9	9
Majs	3	3	7	8	9	9	9	9
Avena fatua	5	6	6	8	9	9	9	9
Alopecurus myos.	2	2	2	3	4	9	9	9
Echinochloa c.g.	2	2	3	3	6	6	9	9
Rottboellia ex.	3	3	4	4	7	9	9	9
Cyperus escul.	2	3	3	5	3	4	9	9
Soja	2	2	3	3	4	4	8	9
Bomuld	1	2	2	2	2	2	6	6
Abutilon	1	1	1	1	1	1	2	2
Xanthium Sp.	2	2	2	3	2	2	9	9
Amaranthus ret.	-	-	-	-	3	3	3	3
Chenopodium Sp.	2	2	2	2	2	2	2	2
Solanum nigrum	-	-	-	-	3	3	3	3
Ipomoea	2	2	2	2	2	2	4	7
Sinapis	1	1	1	1	1	2	6	6
Stellaria	-	-	-	-	2	2	2	2
Chrysanth.leuc.	-	-	-	-	2	2	2	2
Galium aparine	2	2	3	3	5	6	6	9
Viola tricolor	1	1	1	1	2	2	2	2
Veronica Sp.	-	-	-	-	1	1	1	1

Virkning	Forb. nr. 261				Forb. nr. 701			
Anvendt mængde kg virk.forb./ha								
Forsøgsplante	0,25	0,12	0,06	0,03	0,25	0,12	0,06	0,03
Hvede	7	8	9	9	2	3	6	9
Majs	9	9	9	9	1	2	3	5
Avena fatua	7	8	8	9	2	2	3	4
Alopecurus myos.	4	4	5	7	2	2	2	2
Echinochloa c.g.	2	3	3	3	2	2	2	2
Rottboellia ex.	4	4	7	7	2	3	3	3
Cyperus escul.	1	2	3	3	3	7	7	7
Soja	6	9	9	9	2	2	3	3
Bomuld	4	4	4	9	2	4	6	7
Abutilon	1	2	4	4	3	3	4	4
Xanthium Sp.	4	6	6	8	1	1	2	2
Chenopodium Sp.	2	2	3	3	1	1	2	2
Ipomoea	2	2	3	4	2	2	2	3
Sinapis	1	1	2	3	2	2	2	3
Galium aparine	2	3	3	3	2	2	4	6
Viola tricolor	2	2	2	2	1	2	2	3

Eksempel 10 : Påvisning af herbicid virkning efter planter-
nes spiring (kontaktvirkning)

- Et antal ukrudtsplanter og kulturplanter, såvel monocotyle
som dicotyle, sprøjtes efter spiringen på 4- til 6-blads-
5 stadiet med en vandig dispersion af den virksomme forbin-
delse i mængder på 4 kg virksom forbindelse pr. hektar,
hvorefter planterne holdes ved 24-26°C og under relativ
luftfugtighed på 45-60%. Efter 15 dages forløb foretages
bedømmelsen under anvendelse af samme bedømmelsesskala
10 som i eksempel 8.

Postemergensvirkning

Anvendt mængde: 4 kg virksom forbindelse/ha

Forb. nr.	Avena	Setaria	Lolium	Solanum	Sinapis	Stellaria	Phaseolus
1	2	4	3	2	2	3	3
2	7	7	3	2	2	3	5
19	3	4	2	2	2	4	2
261	7	6	4	1	2	3	4
302	3	3	3	2	3	4	3
303	4	2	4	3	2	2	4
312	7	6	4	6	3	7	7
323	3	4	4	1	2	2	3
342	6	5	3	3	1	2	3
344	4	4	4	2	2	2	4
345	5	4	3	3	2	4	5
352	6	5	4	3	2	4	4
566	4	5	3	3	2	4	6
701	2	3	3	2	2	3	3

Anvendt mængde: 0,5 kg virksom forbindelse/ha

Forb. nr.	Avena	Setaria	Lolium	Solanum	Sinapis	Stellaria	Phaseolus
567	7	6	2	1	2	2	5
568	1	3	2	2	2	1	3

Eksempel 11: Påvisning af selektivitet ved postemergensanvendelse

Under anvendelse af samme forsøgsmetode som i eksempel 10 behandles et større antal planter med forskellige mængder virksom forbindelse. Ved bedømmelsen anvendes den i eksempel 8 angivne bedømmelsesskala.

Forsøgsresultater (postemergent):

Virkning	Forb. nr. 24				Forb. nr. 701			
Anvendt mængde kg virk.forb./ha								
Forsøgsplante	0,25	0,12	0,06	0,03	0,25	0,12	0,06	0,03
Byg	9	9	9	9	-	-	-	-
Hvede	9	9	9	9	4	6	9	9
Majs	9	9	9	9	2	4	4	8
Ris (tør)	4	4	6	9	7	7	7	9
Avena fatua	-	-	-	-	2	3	4	6
Alopecurus myos.	7	9	9	9	2	3	3	3
Echinochloa c.g.	-	-	-	-	2	2	3	3
Sorghum halep.	3	3	9	9	-	-	-	-
Rottboellia ex.	-	-	-	-	4	4	7	9
Soja	1	2	3	3	4	4	6	6
Bomuld	7	7	7	7	9	9	9	9
Xanthium Sp.	1	1	1	2	1	1	2	3
Amarantus ret.	2	2	3	3	-	-	-	-
Chenopodium Sp.	3	3	4	4	3	3	4	4
Sinapis	3	3	3	3	2	2	2	2
Stellaria	4	4	4	4	-	-	-	-
Chrysanth.leuc.	3	3	3	3	-	-	-	-
Galium aparine	-	-	-	-	2	2	4	4
Viola tricolor	-	-	-	-	2	2	2	2

Eksempel 12: Påvisning af spiringshæmning hos lagerkartofler

Et antal kartofler (handelsvare) af sorten "Urgenta" uden spirer vaskes og aftørres. Derpå neddyppes kartoflerne i 1 minut i en emulsion af virksomt stof, hvorpå de anbringes på filterpapir i formstoffbakker og holdes ved en temperatur på henholdsvis 14 og 21°C i mørke ved en relativ luftfugtighed på 50%. Bedømmelsen foretages 34 dage efter behandlingen. Samtidig bestemmes vægttabet i knoldene i % og vægten af spirerne sammenlignet med ubehandlede kontrolkartofler. Nogle af forbindelserne med formlen I giver i dette forsøg en fuldstændig hindring af spiredannelsen. Samtidig udgør kartoflernes vægttab mindre end 10% af vægttabet hos kontrolkartoflerne.

Eksempel 13: Påvisning af væksthæmning hos tropiske15 jorddæknings-leguminoser (dækafgrøder)

Forsøgsplanterne (Centrosema plumieri og Centrosema pubescens) dyrkes, til de når det udvoksede stadium, hvorpå de skæres tilbage til en højde på 60 cm. Efter 7 dages forløb sprøjtes planterne med en vandig emulsion af den virksomme forbindelse. Forsøgsplanterne holdes ved en relativ luftfugtighed på 70% og kunstigt lys på 6000 lux pr. dag i 14 timer ved temperaturer på 27°C om dagen og 21°C om natten. 4 uger efter behandlingen foretages bedømmelsen, idet tilvæksten bedømmes visuelt i forhold til kontrolplanter og ved vejning, og fytotoksiciteten bedømmes.

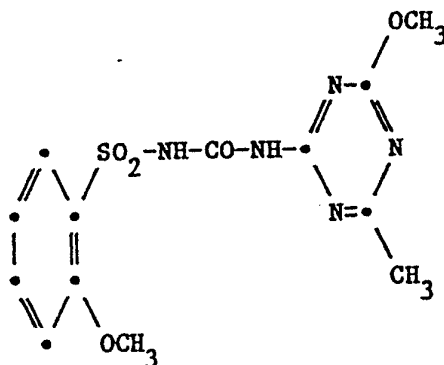
Ved dette forsøg opnås med nogle af forbindelserne med formlen I en tydelig reduktion af tilvæksten hos de behandlede planter (mindre end 20% tilvækst) uden beskadigelse af forsøgsplanterne.

Eksempel 14

I dette forsøg foretages sammenligning af forbindelser ifølge opfindelsen med analoge forbindelser, som er kendt fra US-patentskrift nr. 4.127.405, med hensyn til herbicid virkning og selektivitet.

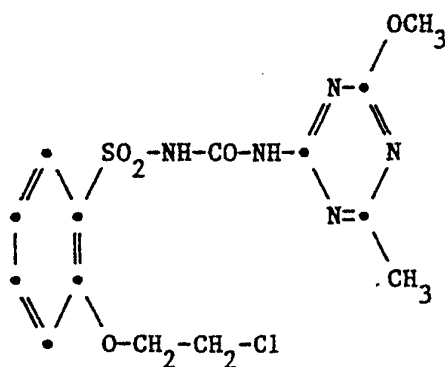
Der anvendes følgende forsøgsforbindelser:

Forbindelse A

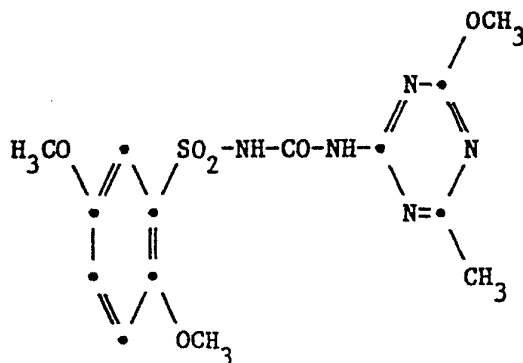


som er kendt fra US-patentskrift nr. 4.127.405 (23. forbindelse i fortsættelsen af tabel IB, spalte 9, linie 27),

5 forbindelse nr. 406

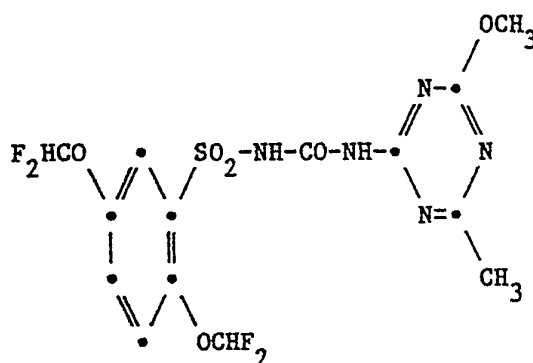


forbindelse B



som er kendt fra US-patentskrift nr. 4.127.405 (26. forbindelse i fortsættelsen af tabel IF, spalte 12, linie 28), og

5 forbindelse nr. 701



Forsøgsforbindelserne formuleres som 25%'s emulsionskoncentrater, der fortyndes til den ønskede sprøjtestyrke.

Præemergensforsøg

I et væksthuse udsås frø af hvede, maj og ukrudtsplanterne
 10 Alopecurus myos., Echinochloa crus-galli, Rottboellia ex.,
 Cyperus esculentus, Abutilon, Xanthium, Chenopodium,
 Ipomoea, Sinapis, Galium aparine og Viola tricolor i
 skåle. Umiddelbart efter udsåningen behandles jordoverfla-
 den med en vandig dispersion af forsøgsforbindelserne
 15 fremstillet ud fra et 25%'s emulsionskoncentrat. Forsøgs-
 forbindelserne anvendes i mængder på henholdsvis 250, 125,
 60 og 30 g aktivt stof (AS)/ha. Skålene holdes derpå i
 væksthuse ved en temperatur på 22-25°C og under relativ
 luftfugtighed på 50-70%. Efter 3 ugers forløb foretages
 20 bedømmelsen under anvendelse af følgende bedømmelsesskala:

- 1 = ingen spiring eller planterne er helt døde
- 2-3 = meget kraftig virkning
- 4-6 = moderat virkning
- 7-8 = ringe virkning
- 25 9 = ingen virkning (som ubehandlede kontrolplanter)

Virkning		Forb. B				Forb. nr. 701			
Anvendt mængde									
5	<u>i g AS/ha</u>								
<u>Testplante</u>		250	125	60	30	250	125	60	30
	Hvede	5	5	7	9	2	3	6	9
	Majs	2	3	3	6	1	2	3	5
	Alopecurus								
10	myos.	2	8	3	4	2	2	2	2
	Echinochloa c.g.	2	2	5	7	2	2	2	2
	Rottboellia ex.	3	5	6	8	2	3	3	3
	Cyperus escul.	6	6	7	7	3	7	7	7
	Abutilon	2	3	6	7	3	3	4	4
15	Xanthium Sp.	4	5	6	7	1	1	2	2
	Chenopodium Sp.	2	3	3	4	1	1	2	2
	Ipomoea	2	2	2	4	2	2	2	3
	Sinapis	3	4	6	8	2	2	2	3
	Galium aparine	2	3	4	6	2	2	4	6
20	Viola tricolor	2	2	2	3	1	2	2	3

Postemergensforsøg

Et antal ukrudtsplanter, såvel monokotyle som dikotyle (Alopecurus myos., Echinochloa crus-galli, Rottboellia ex., Cyperus esculentus, Abutilon, Xanthium, Chenopodium, Ipomoea, Sinapis, Galium aparine og Viola tricolor), og hvede- og majsplanter sprøjtes efter spiring på 4- til 6-bladsstadiet med en vandig dispersion af forsøgsforbindelsen, fremstillet ud fra et 25%'s emulsionskoncentrat, i doseringer på henholdsvis 250, 125, 60 og 30 g AS/ha, hvorefter planterne holdes ved 24-26°C og en relativ luftfugtighed på 45-60%. 15 dage efter behandlingen foretages bedømmelsen under anvendelse af samme bedømmelsesskala som ved præemergensforsøget.

Forsøgsresultater af postemergensforsøg:

Virkning		Forb. A				Forb. nr. 406			
5	Anvendt mængde <u>i g AS/ha</u>								
	Testplante	250	125	60	30	250	125	60	30
	Hvede	4	6	7	8	9	9	9	9
	Majs	1	1	1	3	4	6	9	9
10	Alopecurus								
	myos.	2	2	3	3	2	2	2	3
	Echinochloa c.g.	2	2	2	2	4	5	5	6
	Rottboellia ex.	4	6	6	9	7	7	8	9
	Xanthium Sp.	1	2	2	8	2	2	2	2
15	Chenopodium Sp.	2	4	9	9	2	2	3	3
	Sinapis	1	1	2	2	2	2	2	2
	Galium aparine	2	2	3	3	2	2	3	3
	Viola tricolor	2	2	3	3	2	2	2	2

20	Virkning	Forb. B				Forb. nr. 701			
	Anvendt mængde								
	<u>i g AS/ha</u>								
	<u>Testplante</u>	<u>250</u>	<u>125</u>	<u>60</u>	<u>30</u>	<u>250</u>	<u>125</u>	<u>60</u>	<u>30</u>
25	Hvede	3	4	7	7	4	6	9	9
	Majs	3	4	4	9	2	4	4	8
	Alopecurus								
	myos.	3	3	4	4	2	3	3	3
	Echinochloa c.g.	2	3	3	4	2	2	3	3
30	Rottboellia ex.	3	3	7	8	4	4	7	9
	Xanthium Sp.	3	4	7	7	1	1	2	3
	Chenopodium Sp.	4	7	9	9	3	3	4	4
	Sinapis	2	2	2	3	2	2	2	2
	Galium aparine	2	2	3	3	2	2	4	4
35	Viola tricolor	2	2	2	3	2	2	2	2

Konklusion

Ved præemergensforsøget opnås med alle fire forsøgsforbindelser ved anvendelsesmængder mellem 250 g aktivt stof/ha og 30 g aktivt stof/ha brugbare beskadigelsesgrader mod de afprøvede monokotyle og dikotyle ukrudtsplanter. Kun for forbindelse B aftager den herbicide virkning mod de afprøvede forsøgsplanter tydeligt ved anvendelsesmængder under 60 g aktivt stof pr. ha. *Cyperus* bekæmpes kun effektivt af de undersøgte aktive stoffer ved anvendelsesmængder på 250 g aktivt stof pr. ha. Mod kulturplanterne opnås forskellige resultater for de to par aktive stoffer A-nr. 406 og B-nr. 701: medens forbindelse A tolereres dårligt i hvede og slet ikke i majs, har det aktive stof nr. 406 i hvede en god og i majs en ringe selektivitet. For de aktive stoffer B og nr. 701 iagttages næsten samme tolerance i hvede og majs ved anvendelsesmængder på 60 g aktivt stof pr. ha og 30 g aktivt stof pr. ha. Samtidig mister dog forbindelse A sin virkning mod ukrudtsarterne, medens den herbicide virkning mod ukrudtsarterne bibeholdes ved forbindelse nr. 701.

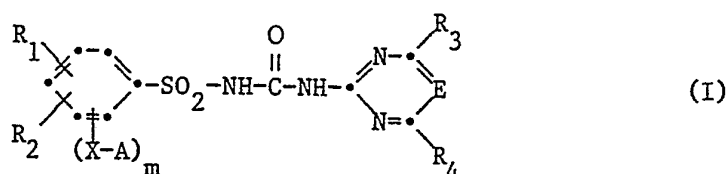
I det postemergente sammenligningsforsøg er den fuldstændige tolerance af hvede for det aktive stof nr. 1306 det iøjnefaldende resultat. Ved anvendelsesmængder på 60 g aktivt stof pr. ha og 30 g aktivt stof pr. ha forårsager det aktive stof nr. 406 ingen beskadigelse i majs og det aktive stof nr. 701 ingen beskadigelse i hvede. Forbindelse A tilintetgør majsplanter med alle afprøvede mængder aktivt stof, medens ukrudtsarterne *Chenopodium* ikke mere bekæmpes tilstrækkeligt under 60 g aktivt stof pr. ha og *Xanthium* under 30 g aktivt stof pr. ha. Alle fire stoffer har en relativt svag virkning mod *Rottboellia*.

Alt i alt er de aktive stoffer nr. 406 og nr. 701 forbindelserne A og B tydeligt overlegne ved anvendelse som selektive herbicider i hvede og majs. Som særlig egnede

- anvendelsesmåder skal fremhæves præ- og postemergent ukrudtsbekæmpelse i hvedekulturer og postemergent ukrudtsbekæmpelse i majs med det aktive stof nr. 406. Det aktive
- 5 stof nr. 701 kan som selektivt herbicid fortrinsvis anvendes postemergent i hvede. På grund af deres kun lidt differentierede virkningsmåde mod kultur- og ukrudtsplanterne ville stofferne A og B nærmest være egnet som totalherbicider.

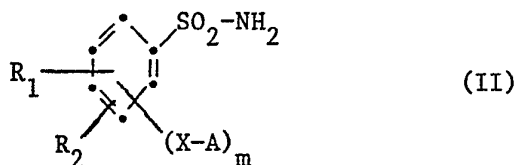
P A T E N T K R A V

1. N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- og -triazinyl-urinstoffer, kendetegnet ved, at de har den almene formel

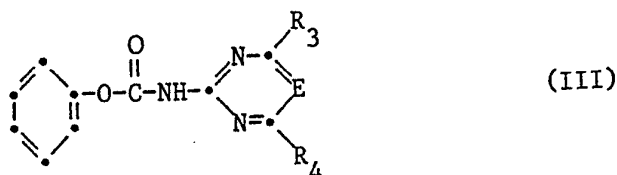


- 5 hvori A betyder en C₁₋₆-halogenalkylgruppe,
E betyder en methingruppe eller nitrogen,
X betyder oxygen eller svovl,
m er 1 eller 2,
en af grupperne R₁ og R₂ betyder hydrogen eller halogen,
10 og den anden af grupperne R₁ og R₂ betyder hydrogen,
halogen, -COOR₆ eller -NO₂,
R₃ og R₄ hver for sig betyder hydrogen, C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-alkoxy, C₁₋₄-alkylthio, C₁₋₄-halogenalkyl, halogen eller alkoxyalkyl med højst 4 carbonatomer, og
15 R₆ betyder C₁₋₅-alkyl,
eller er salte af disse forbindelser, med det forbehold,
at m ikke er 1, når A betyder -CHF₂, -CF₃, -CH₂-CF₃,
-CF₂-CHF₂, -CF₂-CHFCl, -CF₂-CHFBr eller -CF₂-CHF-CF₃, R₃
betyder -OCH₃ eller -CH₃, R₄ betyder -OCH₃, -CH₃, -OC₂H₅,
20 -CH₂-O-CH₃ eller -CH₂-CH₂-OCH₃, samtidig med at phenyl-
kernen ikke er substitueret eller kun er substitueret med
en yderligere substituent valgt blandt F, Cl, Br eller
-CH₃ i 2-, 3-, 5- eller 6-stillingen til sulfonylgruppen.
2. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet ved, at
25 m er 1, gruppen -X-A er i 2-stillingen, og grupperne R₃ og
R₄ tilsammen indeholder højst 4 carbonatomer.
3. Forbindelser ifølge krav 2, kendetegnet ved, at
A betyder -CHF₂, -CF₃ eller -CH₂-CH₂Cl.

4. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet ved, at R_1 betyder hydrogen, og gruppen R_2 er i 5- eller 6-stilling til sulfonylgruppen.
5. Forbindelser ifølge krav 4, kendetegnet ved, at R_2 betyder hydrogen, fluor, nitro eller $-\text{COOR}_6$.
6. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet ved, at X betyder oxygen, og A betyder $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{F}$ eller $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$.
7. Forbindelse ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den er N-[2-(2-chlorethoxy)phenyl-sulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-urinstof.
8. Fremgangsmåde til fremstilling af forbindelser med den i krav 1 anførte almene formel I, kendetegnet ved, at man
- 15 a) omsætter et phenylsulfonamid med formlen

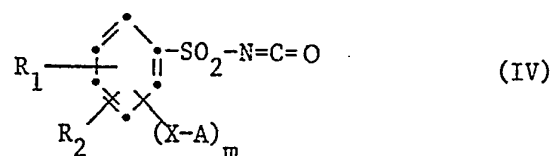


hvor A, R_1 , R_2 , X og m har de under formel I angivne betydninger, i nærværelse af en base med et N-pyrimidinyl- eller -triazinylcarbamate med formlen

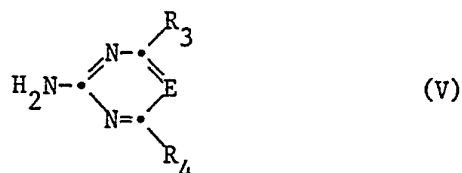


hvor E , R_3 og R_4 har de under formlen I anførte betydninger, og eventuelt omdanner den dannede forbindelse til et salt deraf,

b) omsætter et phenylsulfonylisocyanat med formlen

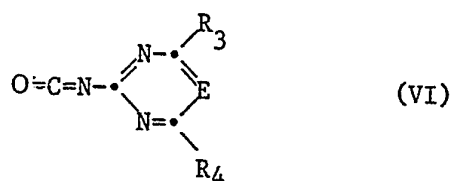


hvor A , R_1 , R_2 , m og X har de under formlen I anførte betydninger, med en amin med formlen



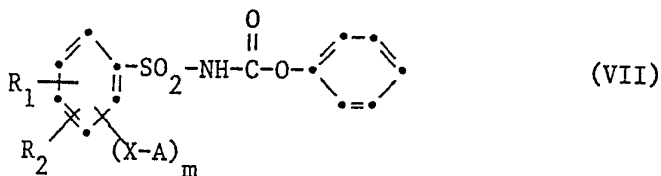
10 hvor E , R_3 og R_4 har de under formlen I angivne betydninger, eventuelt i nærværelse af en base og eventuelt omdanner en dannet forbindelse til et salt deraf,

c) omsætter et sulfonamid med den ovenfor anførte formel II, eventuelt i nærværelse af en base, med et isocyanat med formlen



hvor E , R_3 og R_4 har de ovenfor under formlen I anførte betydninger, og eventuelt omdanner en dannet forbindelse til et salt deraf, eller

d) omsætter et N-phenylsulfonylcarbamat med formelen



hvor A, R₁, R₂, m og X har de under formelen I angivne betydninger, med en amin med den ovenfor anførte formel V
 5 og om ønsket omsætter et opnået sulfonylurinstof med formelen I med en amin, et alkalimetall- eller jordalkalimetallhydroxid eller en kvaternær ammoniumbase.

9. Middel med herbicid og plantevæksthæmmende virkning, kendetegnet ved, at det foruden bærende og/eller
 10 andre tilsætningsstoffer som virksom forbindelse indeholder mindst ét N-phenylsulfonyl-N'-triazinyl- eller -pyrimidinyl-urinstof med den i krav 1 angivne formel I og/eller salte deraf.

10. Anvendelse af N-phenylsulfonyl-N'-triazinyl- eller -pyrimidinyl-urinstoffer med den i krav 1 anførte
 15 formel I og/eller salte deraf eller et middel indeholdende disse til bekæmpelse af uønsket plantevækst.

11. Anvendelse af N-phenylsulfonyl-N'-triazinyl- eller -pyrimidinylurinstoffer med formelen I og/eller salte
 20 deraf eller midler indeholdende disse ifølge krav 10 til selektiv præ- eller postemergent ukrudtsbekæmpelse i nytteplantekulturer.