

(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
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/10863 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 409/12, A01N 43/66, 43/54

Ackerweg 9, D-40789 Monheim (DE). PONTZEN, Rolf [DE/DE]; Am Kloster 69, D-42799 Leichlingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07096 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juli 2000 (25.07.2000) (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 37 118.0 6. August 1999 (06.08.1999) DE (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GESING, Ernst, Rudolf, F. [DE/DE]; Trillser Graben 4, D-40699 Erkrath-Hochdahl (DE). KLUTH, Joachim [DE/DE]; Virneburgstrasse 69, D-40764 Langenfeld (DE). MÜLLER, Klaus-Helmut [AT/DE]; Solfstrasse 19, D-40593 Düsseldorf (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [DE/DE]; Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE). DAHMEN, Peter [DE/DE]; Altebrückerstrasse 63, D-41470 Neuss (DE). FEUCHT, Dieter [DE/DE];

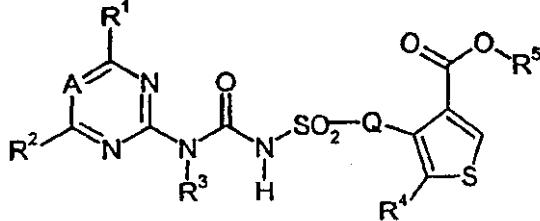
Veröffentlicht:
— Ohne internationalem Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUBSTITUTED THIENYL(AMINO)SULFONYLUREAS

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE THIENYL(AMINO)SULFONYLHARNSTOFFE

WO 01/10863 A2



(I)

(57) Abstract: The invention relates to thiényl(amino)sulfonylureas of formula (I), wherein A, Q, R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ have the meaning given in the description, and to a method for the preparation of said compounds and their use as herbicides.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue substituierte Thiényl(amino)sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (I), in welcher Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

A, Q, R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, Verwendung als Herbizide.

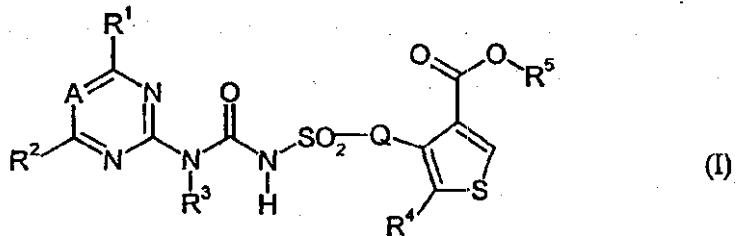
Substituierte Thienyl(amino)sulfonylharnstoffe

5 Die Erfindung betrifft neue substituierte Thienyl(amino)sulfonylharnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte substituierte Thienylsulfonylharnstoffe herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP-A-30142 / US-A-4481029 / US-A-4599103 / US-A-4701535, EP-A-97122 / US-A-4549898, EP-A-207609 / US-A-10 4668281). Die herbizide Wirksamkeit dieser bekannten Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

15 Es wurden nun die neuen substituierten Thienyl(amino)sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (I)

15



in welcher

A für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung steht,

20

Q für eine Einfachbindung oder für NH steht,

25 R1 für Wasserstoff, Halogen oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Aryloxy oder Heterocyclen-oxy steht,

- 15 R² für Wasserstoff, Halogen oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Aryloxy oder Heterocycl-oxy steht,
- 20 5 R³ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,
- 25 R⁴ für Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und - für den Fall, daß Q für NH steht - auch für Wasserstoff steht, und
- 30 10 R⁵ für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl oder Heterocyclyl steht,
- 35 sowie Salze von Verbindungen der Formel (I) gefunden.
- 40 15 Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppierungen, wie Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl, sind - auch in Verknüpfungen mit Heteroatomen, wie in Alkoxy - soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.
- 45 20 Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitution die Substituenten gleich oder verschieden sein können.
- 50 25 Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend aufgeführten Formeln vorhandenen Reste werden im folgenden definiert.
- 55 A steht bevorzugt für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung.
- 60 Q steht bevorzugt für eine Einfachbindung oder für NH.
- 65 30 R¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy,

Alkylothio, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenoxy, Oxetanyl-oxyl, Furyloxy oder Tetrahydrofuryloxy.

5

R² steht bevorzugt für Wasserstoff, für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylothio, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenoxy, Oxetanyl-oxyl, Furyloxy oder Tetrahydrofuryloxy.

10

R³ steht bevorzugt für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

15

R⁴ steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und - für den Fall, daß Q für NH steht - auch für Wasserstoff.

20

R⁵ steht bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyll mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Oxetanyl, Furyl oder Tetrahydrofuryl.

25

30

A steht besonders bevorzugt für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung.

- Q steht besonders bevorzugt für eine Einfachbindung oder für NH.
- 5 R¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino oder Diethylamino.
- 10 R² steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino oder Diethylamino.
- 15 R³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl oder Ethyl.
- 20 R⁴ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl.
- 25 R⁵ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl,
- 30

Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl.

A steht ganz besonders bevorzugt für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung.

5

Q steht ganz besonders bevorzugt für eine Einfachbindung oder für NH.

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, oder für Dimethylamino.

10

R² steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino oder Ethylamino, oder für Dimethylamino.

15

R³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

20

R⁴ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

25

R⁵ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl.

A steht am meisten bevorzugt für eine CH-Gruppierung.

30

R¹ und R² stehen am meisten bevorzugt für Methoxy.

R^3 steht am meisten bevorzugt für Wasserstoff.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise auch die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I), in welcher A, Q, R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben vorzugsweise angegebene Bedeutung haben.

10 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zu Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen Bereichen bevorzugter Verbindungen, beliebig kombiniert werden.

15 Erfindungsgemäß bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

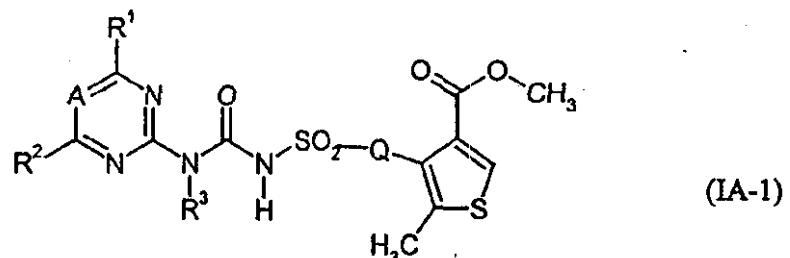
20 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

25 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß am meisten bevorzugt sind die Verbindungen, bei denen R¹, R², R³ oder A eine der als am meisten bevorzugt ausgeführte Bedeutung bestehen.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind in den nachstehenden Gruppen aufgeführt.

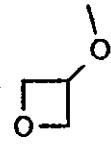
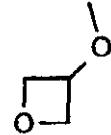
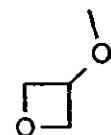
Gruppe 1



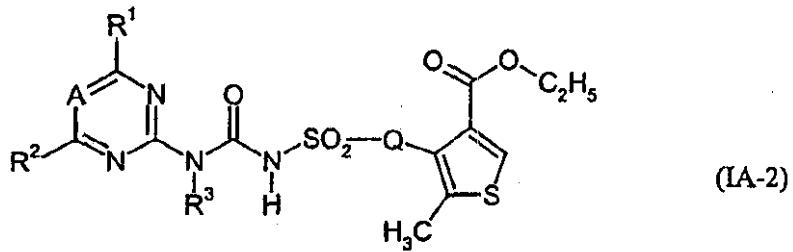
5

A, Q, R¹, R² und R³ haben darin beispielhaft die nachstehend aufgeführte Bedeutung:

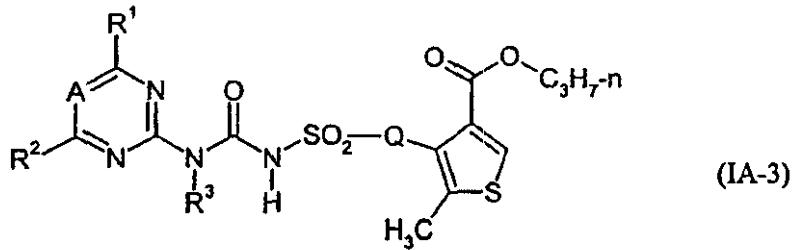
A	Q	R ¹	R ²	R ³
CH	-	OCH ₃	OCH ₃	H
CH	NH	OCH ₃	OCH ₃	H
CH	-	CH ₃	OCH ₃	H
CH	NH	CH ₃	OCH ₃	H
CH		CH ₃	CH ₃	H
CH	NH	CH ₃	CH ₃	H
CH	-	Cl	OCH ₃	H
CH	-	H	CH ₃	H
N	-	CH ₃	OCH ₃	CH ₃
N	-	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃
N	-	CH ₃	OCH ₃	H

A	Q	R ¹	R ²	R ³
N	NH	CH ₃	OCH ₃	H
N	-	OCH ₃	OCH ₃	H
N	NH	OCH ₃	OCH ₃	H
N	-	CH ₃	CH ₃	H
N	-	OCHF ₂	N(CH ₃) ₂	H
N	-	CH ₃	SCH ₃	H
N	-	C ₂ H ₅	OCH ₃	H
N	-	CH ₃	OC ₂ H ₅	H
N	-	H	OCH ₃	H
N	-	OCH ₃		H
N	-	CH ₃	N(CH ₃) ₂	H
CH	-	OCH ₃		H
CH	-	CH ₃		H
CH	-	Cl		H

A	Q	R ¹	R ²	R ³
N	-	H		H
N	-	N(CH ₃) ₂	OCH ₂ CF ₃	H

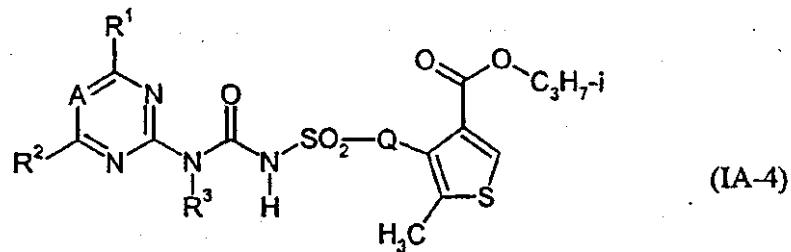
Gruppe 2

A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

Gruppe 3

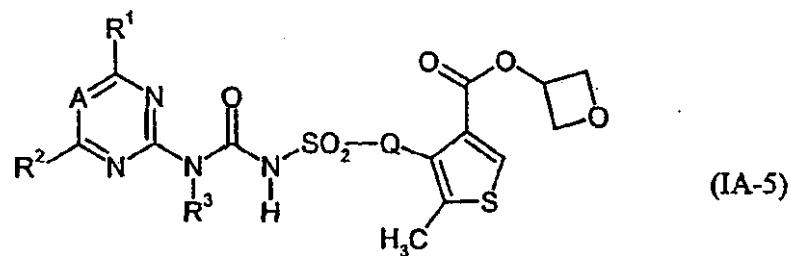
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

- 10 -

Gruppe 4

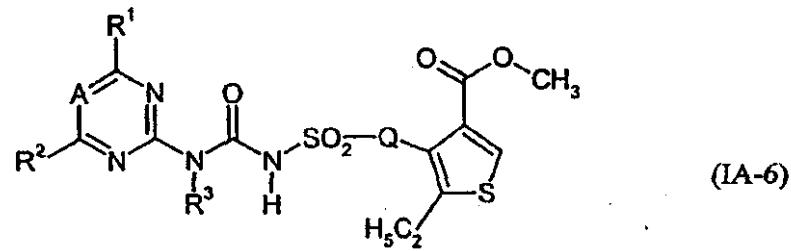
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

5

Gruppe 5

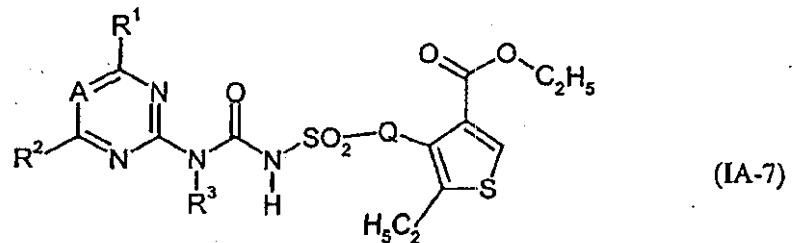
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

10

Gruppe 6

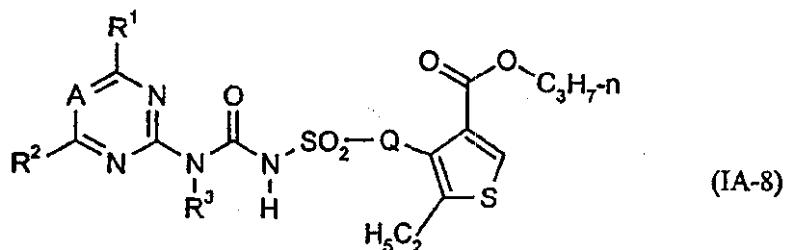
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

15

Gruppe 7

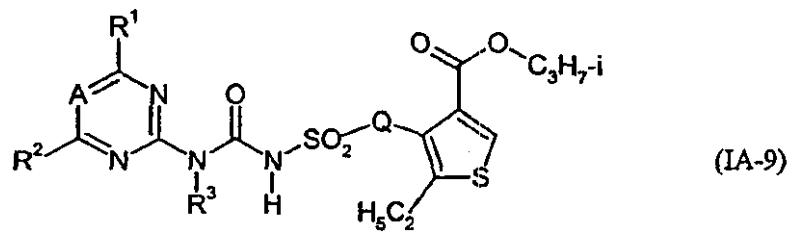
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

5

Gruppe 8

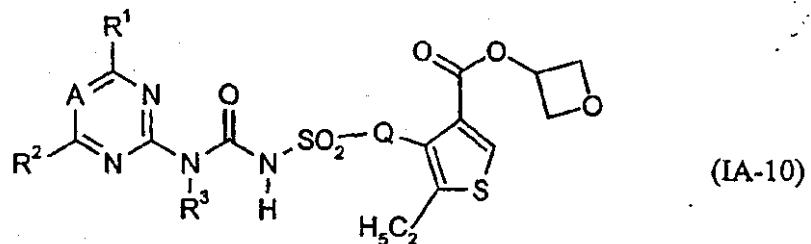
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

10

Gruppe 9

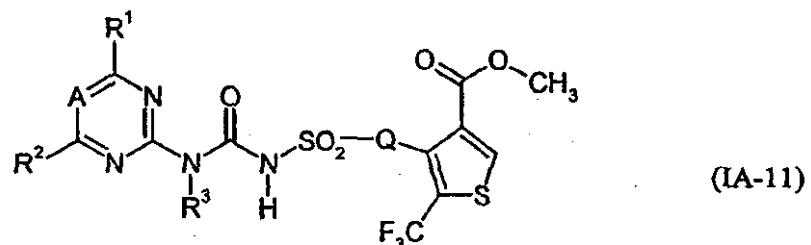
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

15

Gruppe 10

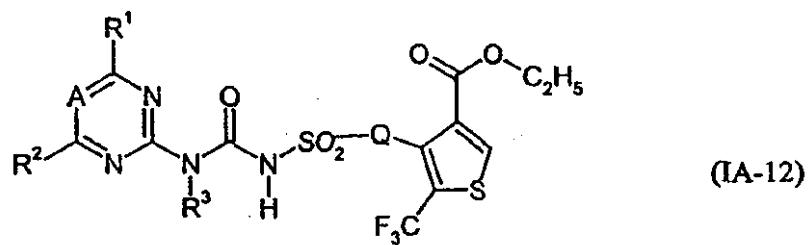
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

5

Gruppe 11

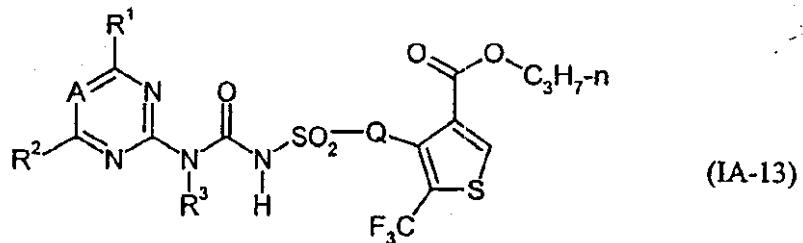
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

10

Gruppe 12

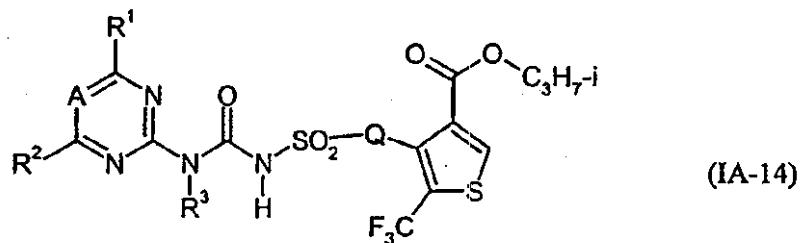
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

15

Gruppe 13

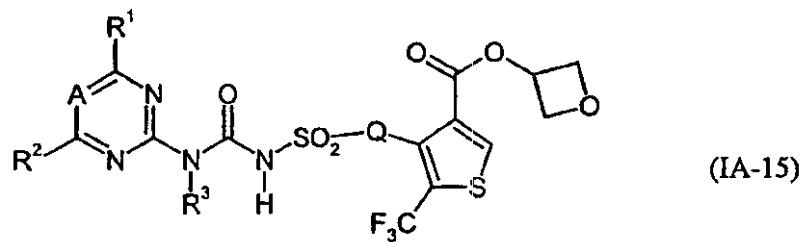
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

5

Gruppe 14

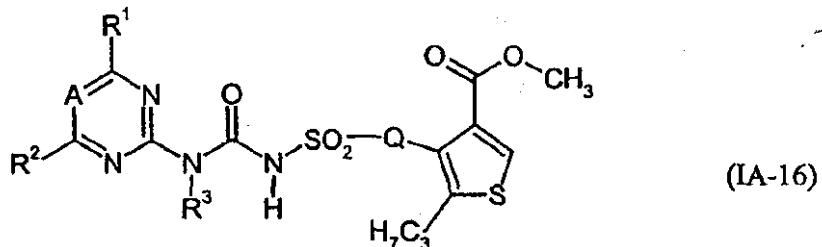
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

10

Gruppe 15

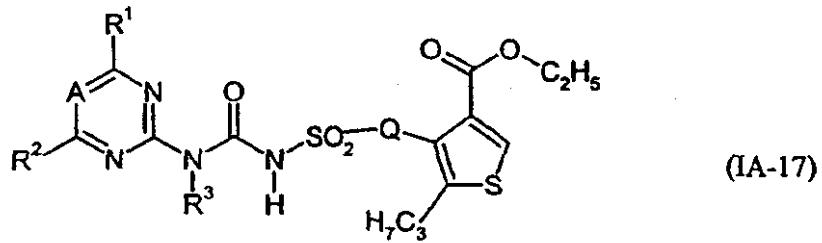
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

15

Gruppe 16

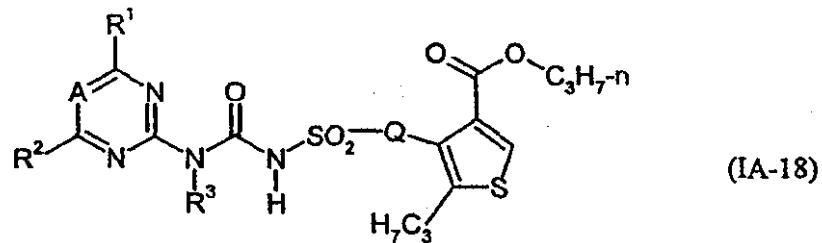
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

5

Gruppe 17

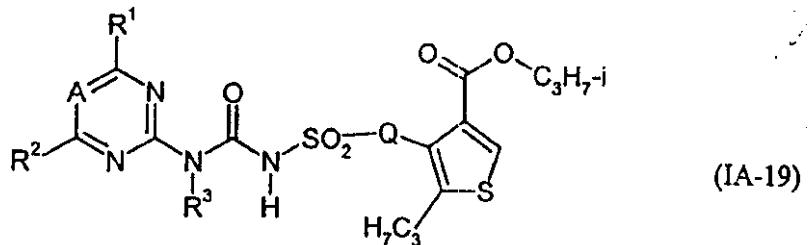
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

10

Gruppe 18

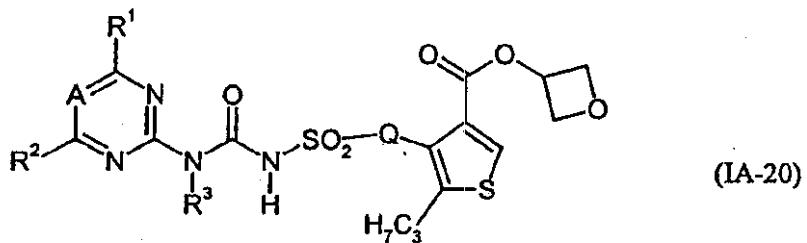
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

15

Gruppe 19

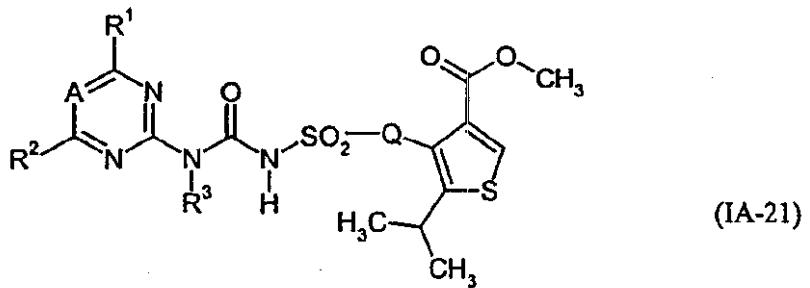
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

5

Gruppe 20

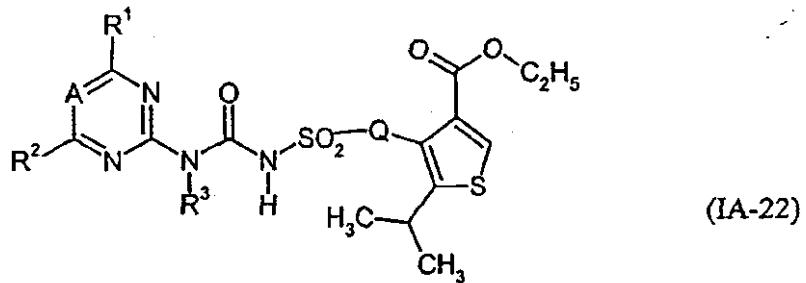
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

10

Gruppe 21

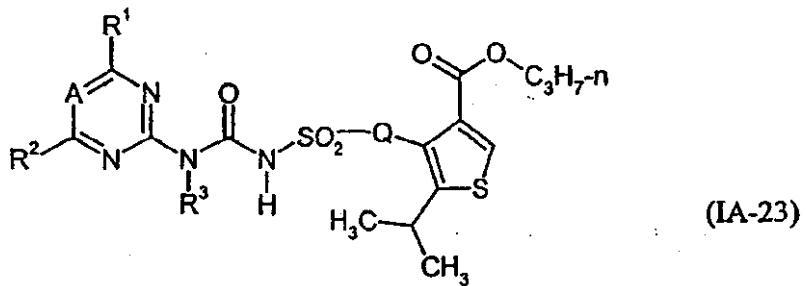
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

15

Gruppe 22

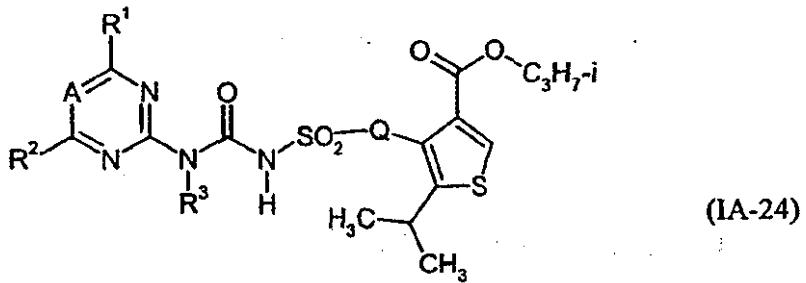
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

5

Gruppe 23

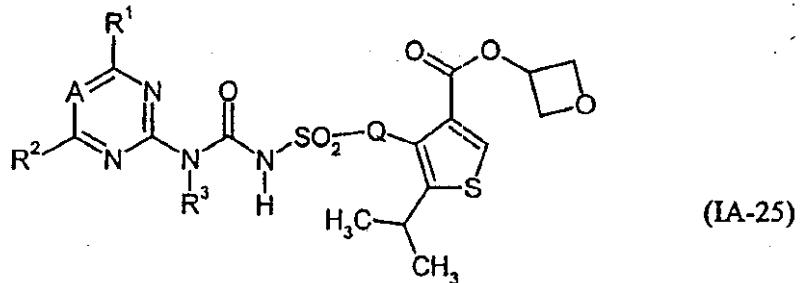
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

10

Gruppe 24

A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

15

Gruppe 25

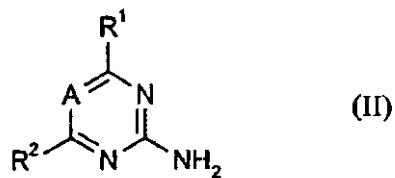
A, Q, R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebene Bedeutung.

5

Die neuen substituierten Thiaryl(amino)sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

Man erhält die neuen substituierten Thiaryl(amino)sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (I), wenn man

(a) Aminoazine der allgemeinen Formel (II)

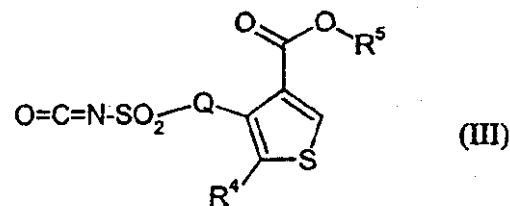


15 in welcher

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Thiaryl(amino)sulfonylisocyanaten der allgemeinen Formel (III)

20



in welcher

Q , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben.

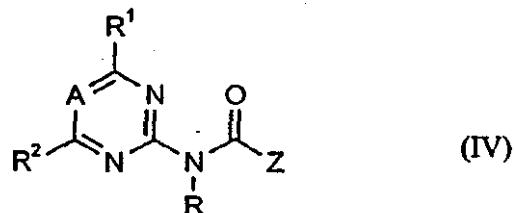
5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

10

(b) substituierte Aminoazine der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

15

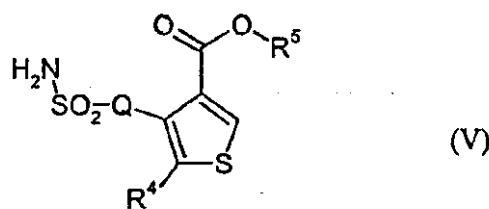
A , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

Z für Halogen, Alkoxy oder Aryloxy steht und

20 R die oben für R³ angegebene Bedeutung hat oder für die Gruppierung -C(O)-Z steht,

mit Thiophenderivaten der allgemeinen Formel (V)

- 19 -



in welcher

Q, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

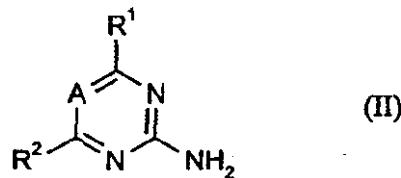
5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

10

(c) Aminoazine der allgemeinen Formel (II)

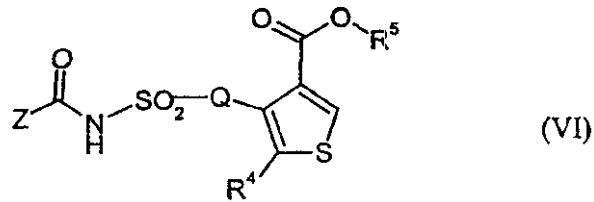


in welcher

15

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Thiophenderivaten der allgemeinen Formel (VI)



20

in welcher

Q, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy oder Aryloxy steht,

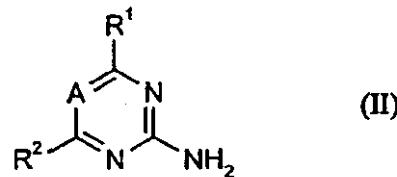
5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

10

(d) Aminoazine der allgemeinen Formel (II)

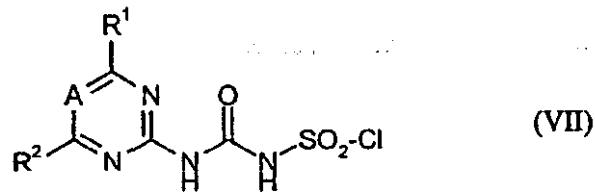


in welcher

15

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Chlorsulfonylisocyanat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und die hierbei gebildeten Chlorsulfonylaminocarbonylamino-azine der allgemeinen Formel (VII)



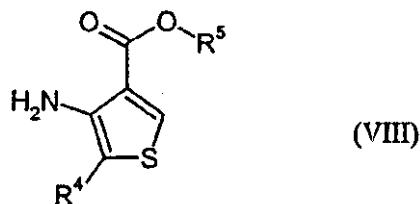
in welcher

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

25

- nach Zwischenisolierung oder „in situ“ -

mit substituierten Aminothiophenen der allgemeinen Formel (VIII)



5

in welcher

R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

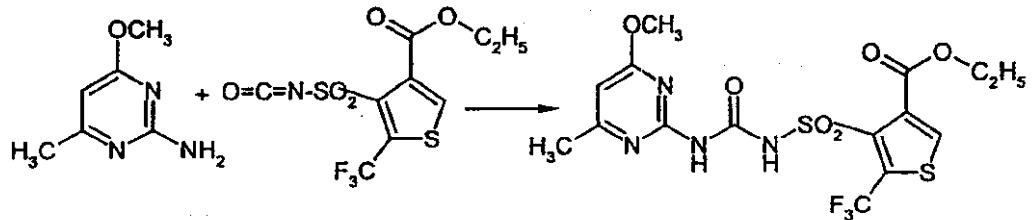
10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c) oder (d) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

15

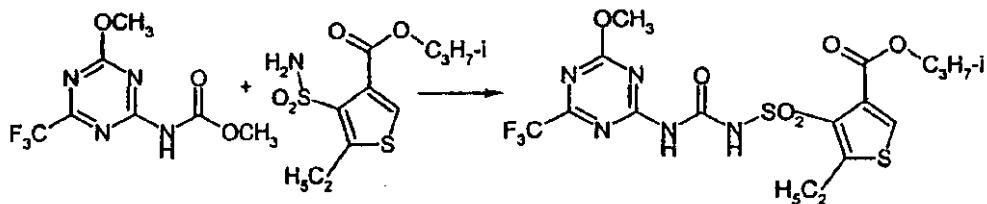
Verwendet man beispielsweise 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin und 4-Ethoxycarbonyl-2-trifluormethyl-thien-3-yl-sulfonylisocyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

20



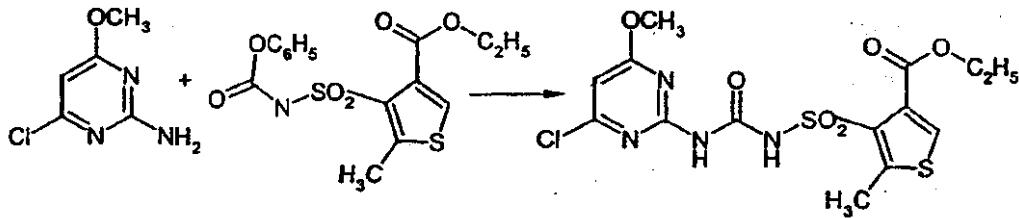
Verwendet man beispielsweise 2-Methoxycarbonylamino-4-methoxy-6-trifluor-methyl-1,3,5-triazin und 2-Ethyl-4-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid als

Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



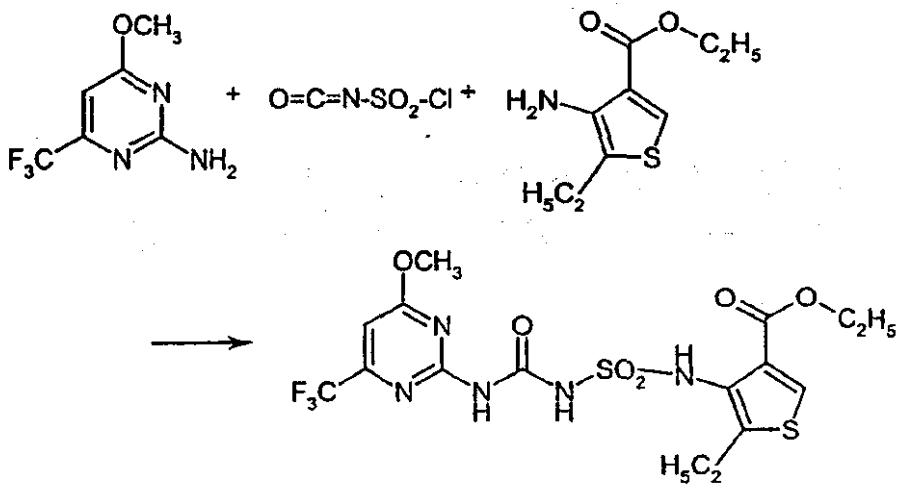
- 5 Verwendet man beispielsweise 2-Amino-4-chlor-6-methoxy-pyrimidin und N-(4-Ethoxycarbonyl-2-methyl-thien-3-yl-sulfonyl)-O-phenyl-urethan als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

10



15

Verwendet man beispielsweise 2-Amino-4-methoxy-6-trifluormethyl-pyrimidin, Chlorsulfonylisocyanat und 3-Amino-2-ethyl-thiophen-4-carbonsäure-ethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (c) und (d) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminoazine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben A, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im
5 Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für A, R¹ und R² angegeben wurden.

Die Aminoazine der Formel (II) sind bekannte, zum Teil im Handel erhältliche Synthesekomplexe.

10

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Thienyl(amino)sulfonylisocyanate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben Q, R⁴ und R⁵ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Q, R⁴ und R⁵ angegeben wurden.

15
20

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 30142 / US-A-4481029 / US-A-4599103 / US-A-4701535).

25

Man erhält die Thienyl(amino)sulfonylisocyanate der Formel (III), wenn man Thiophenderivate der allgemeinen Formel (V) - oben - mit Phosgen bzw. Thiophosgen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Alkylisocyanats, wie z.B. Butylisocyanat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z.B. Diazabicyclo[2.2.2]-octan, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, bei Temperaturen zwischen 80°C und 150°C umsetzt und nach Ende der Umsetzung die flüchtigen Komponenten unter verminderterem Druck abdestilliert.

30

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Aminoazine sind

durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben A, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für A, R¹ und R² angegeben wurden; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenoxy, insbesondere für Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy.

5

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US 4690707, DE 19501174).

10

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Thiophenderivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) haben Q, R⁴ und R⁵ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Q, R⁴ und R⁵ angegeben wurden.

15

Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 30142 / US-A-4481029 / US-A-4599103 / US-A-4701535, Herstellungsbeispiele).

20

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Thiophenderivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der Formel (VI) haben Q, R⁴ und R⁵ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Q, R⁴ und R⁵ angegeben wurden; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenoxy, insbesondere für Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy.

25

30

Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Amino-thiophene sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (VIII) haben R⁴ und R⁵ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R⁴ und R⁵ angegeben worden sind.

10 Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (VIII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Aust. J. Chem. 48 (1995), 1907-1916).

15 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, 20 Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglycoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, 25 N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, sowie Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

30 Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) werden vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören bei-

- spielsweise Erdalkali- oder Alkalimetall- -hydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, 5 Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).
- 10 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen -10°C und +120°C.
- 15 Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Verfahren unter erhöhtem oder verminderter Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.
- 20 Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur geführt. Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).
- 25 30 Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls Salze hergestellt werden. Man erhält solche Salze in einfacher Weise nach

üblichen Salzbildungsmethoden, beispielsweise durch Lösen oder Dispergieren einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, Aceton, tert-Butyl-methylether oder Toluol, und Zugabe einer geeigneten Base. Die Salze können dann - gegebenenfalls nach längerem Rühren - durch Einengen oder Absaugen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

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

15 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, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

25 Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

30 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, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

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

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

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration 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-, 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.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirk-
samkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven
25 Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-im-prägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven 5 Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiernmitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel 10 kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkynaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfaktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie 15 Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

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 Granulate 20 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, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. 25 Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiernmittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und 30 Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

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 Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

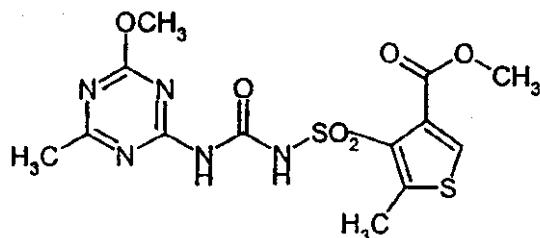
Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium),
Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin,
5 Azimsulfuron, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon,
Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(-
sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butroxydim,
Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-ethyl), Chlo-
methoxyfen, Chloramben, Chlорidazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlor-
10 sulfuron, Chlortoluron, Cinidon(-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim,
Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyra-
sulfuron(-methyl), Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne,
Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP,
Desmedipham, Diallate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Diclosulam, Diethatyl(-ethyl),
15 Difenoquat, Disulfenican, Disulfenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor,
Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Di-
thiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulf-
uron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop-
(-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-
20 methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop(-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone,
Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac(-penty), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumet-
sulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Fluprop-
acil, Flurpyrsulfuron(-methyl, -sodium), Flurenol(-butyl), Fluridone, Fluroxypyr(-
methyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet(-methyl), Fluthiamide, Fomesafen,
25 Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop-
(-ethoxyethyl), Haloxyfop(-P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl),
Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazo-
sulfuron, Iodosulfuron(-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron,
Ioxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapryifop, Lactofen, Lenacil, Linuron,
30 MCPA, MCPP, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiaz-
uron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron,

- Metribuzin, Metsulfuron(-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxyazone, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-ethyl), Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyriminobac(-methyl), Pyri thiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop(-P-ethyl), Quizalofop(-P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thisensulfuron(-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin und Triflusulfuron.
- Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.
- Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.
- Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen

liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

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

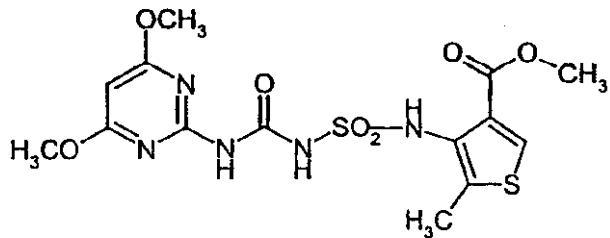
Herstellungsbeispiele:Beispiel 1

5 (Verfahren (b))

0,75 g (2,9 mMol) 2-Phenoxy carbonylamino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin werden in 40 ml Acetonitril gelöst und nacheinander mit 0,75 g (3,2 mMol) 2-Methyl-3-sulfamoyl-thiophen-4-carbonsäure-methylester und 0,49 g (3,2 mMol) 10 Diazabicycloundecen (DBU) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird in Methylenechlorid aufgenommen, mit 2N-Salzsäure und mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert 15 und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 0,60 g (52% der Theorie) N-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(4-methoxycarbonyl-2-methyl-thien-3-yl-sulfonyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 195°C.

20

Beispiel 2

(Verfahren (d))

1,05 g (7,5 mMol) Chlorsulfonylisocyanat werden in 75 ml Methylenchlorid vorgelegt. Nach Abkühlen auf -10°C wird zu dieser Mischung unter Rühren eine Lösung von 1,16 g (7,5 mMol) 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin in 30 ml Methylenchlorid tropfenweise gegeben und die Mischung wird 30 Minuten bei -10°C gerührt. Dann wird bei 0°C eine Lösung von 1,28 g (7,5 mMol) 3-Amino-2-methyl-thiophen-4-carbonsäure-methylester und 0,75 g (7,5 mMol) Triethylamin in 50 ml Methylenchlorid tropfenweise dazu gegeben und die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend werden 100 ml Wasser und 100 ml 2N-Salzsäure dazu gegeben, die organische Phase abgetrennt, mit 50 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Man erhält 2,1 g (66% der Theorie) N-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-N'-(4-methoxycarbonyl-2-methyl-thien-3-yl-amino-sulfonyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 174°C.

Analog zu den Beispielen 1 und 2 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden.

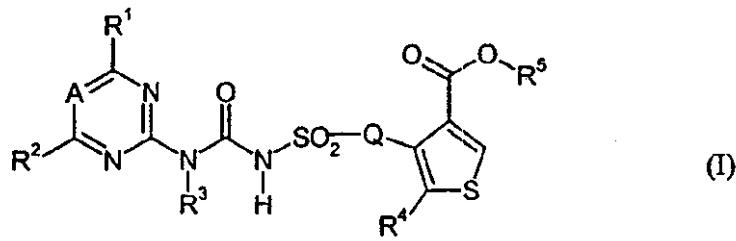
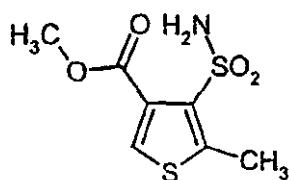
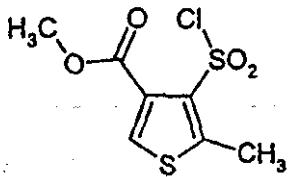


Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelzpunkt (°C)
3	CH	NH	OCH ₃	OCH ₃	H	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	140
4	CH	NH	OCH ₃	OCH ₃	H	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	154
5	CH	NH	OCH ₃	OCH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	195
6	CH	-	OCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	194

Ausgangsstoffe der Formel (V):Beispiel (V-1)

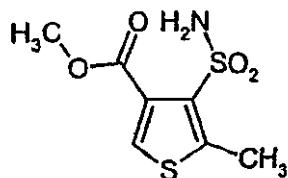
5

Stufe 1

- 10 Eine Lösung von 19,9 g (0,29 Mol) Natriumnitrit in 60 ml Wasser wird bei 0°C bis 5°C tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 42,7 g (0,25 Mol) 3-Amino-2-methyl-thiophen-4-carbonsäure-methylester in 75 ml 10%iger wässriger Salzsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wird 60 Minuten bei 0°C bis 5°C gerührt. Anschließend wird der Nitrit-Überschuß mit Amidosulfonsäure beseitigt. Die Mischung wird dann bei 0°C bis 5°C tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 35 g (0,55 Mol) Schwefeldioxid in 300 ml Methylenchlorid gegeben. Nach Zugabe von 1,5 g Kupfer(I)-chlorid und 1,5 g Dodecyl-trimethylammonium-bromid wird die Reaktionsmischung 60 Minuten bei 40°C und weiter 12 Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend werden 18 ml 35%ige wässrige Salzsäure dazu gegeben, die Mischung 4 Stunden bei 20°C gerührt und dann die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Methylenchlorid nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand aus Hexan kristallisiert.
- 15
- 20

Man erhält 51,7 g (81% der Theorie) 4-Methoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid.

Stufe 2



5

Eine Mischung aus 45 g (177 mMol) 4-Methoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid, 34 g (354 mMol) Ammoniumcarbonat und 400 ml Methylenchlorid wird 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Nach Filtration wird vom Filtrat das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristalline Produkt durch Absaugen isoliert.

10

Man erhält 21,5 g (52% der Theorie) 4-Methoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonamid.

15

Anwendungsbeispiele:Beispiel A

5 Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden so mit der Wirkstoffzubereitung besprüht, daß die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge pro Flächeneinheit ausgebracht wird. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 Liter Wasser pro Hektar die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge ausgebracht wird.

20

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

25

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

30 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 2, 3, 4, 5 und 6 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Baumwolle, Mais und Soja, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter.

Tabelle A1: Pre emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr.	Aufwand- menge (g ai/ha)	Baum- wolle	Alope- curus	Ama- ranthus	Stellaria	Viola
(6)	15	0	80	90	90	100

Tabelle A2: Pre emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr.	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Cyperus	Cheno- podium	Matri- caria	Viola
 (5)						

Tabelle A3: Pre emergence-Test/Gewächshaus

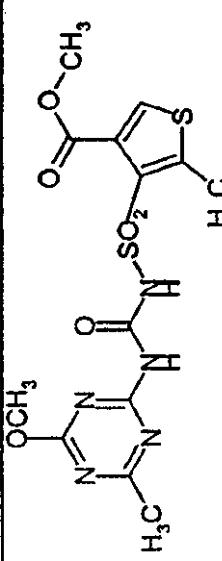
Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr.	Aufwand- menge (g ai./ha)	Soja	Matri- caria	Stellaria	Vero- nica	Viola
 (1)					95	95

Tabelle A4: Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr.	Aufwand- menge (g ai./ha)	Alope- curus	Abutilon	Ama- ranthus	Sinapis
 (3)			250	70	80
				90	90
				90	90

Tabelle A5: Pre emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr.	Aufwand- menge (g ai./ha)	Alope- curus	Cyperus	Abutilon	Arta- ranthus	Sinapis
	(4)	250	100	90	95	90

Tabelle A6: Pre emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr.	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Cyperus	Abutilon	Ama- ranthus	Sinapis
(2)	250	20	95	90	95	95

Beispiel B

Post-emergence-Test

- 5 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Ge-
wichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene
Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 -
15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit
ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in
1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung
im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

- 20 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

25 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel
1, 2, 5 und 6 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B.
Gerste und Weizen, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter.

Tabelle B1: Post emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr.	Aufwand- menge (g ai./ha)	Alope- curus	Echino- chloa	Lolium	Abu- tilon	Stel- laria	Vero- nica	Viola
(1)	15	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle B2: Post emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr.	Aufwand- menge (g ai/ha)	Gerste curus	Alope- curus	Abutilon	Ama- ranthus	Stellaria
(6)	4	20	90	100	100	95

Tabelle B3: Post emergence-Test/Gewächshaus

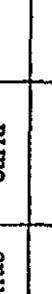
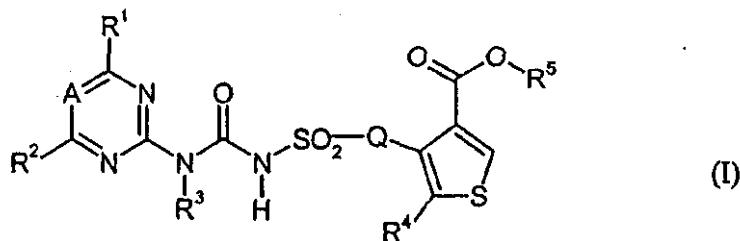
Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr.	Aufwand- menge (g ai./ha)	Weizen	Arma- ranthus	Matri- caria	Viola	Xan- thium
						
	(2)	125	0	100	100	100

Tabelle B4: Post emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr.	Aufwand- menge (g ai./ha)	Weizen	Setaria	Cheno- podium	Ipo- moea	Matri- caria
(5)	125	20	90	100	100	100

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



5

in welcher

A für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung steht,

10 Q für eine Einfachbindung oder für NH steht,

R¹ für Wasserstoff, Halogen oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Aryloxy oder Heterocyclyoxy steht,15 R² für Wasserstoff, Halogen oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Aryloxy oder Heterocyclyoxy steht,20 R³ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,R⁴ für Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und - für den Fall, daß Q für NH steht - auch für Wasserstoff steht, und25 R⁵ für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl oder Heterocyclyl steht,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I).

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

5

R¹ für Wasserstoff, für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenoxy, Oxetanyloxy, Furyloxy oder Tetrahydrofuryloxy steht,

10

R² für Wasserstoff, für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenoxy, Oxetanyloxy, Furyloxy oder Tetrahydrofuryloxy steht,

15

20

R³ für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

25

R⁴ für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und - für den Fall, daß Q für NH steht - auch für Wasserstoff steht, und

30

R⁵ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenen-

falls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Oxetanyl, Furyl oder Tetrahydrofuryl steht.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

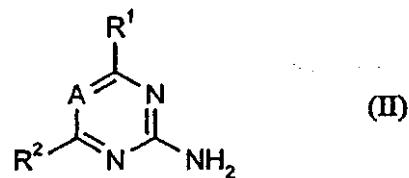
- 10 R¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino oder Diethylamino steht,
- 15 R² für Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino oder Diethylamino steht,
- 20 R³ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl oder Ethyl steht,
- 25 R⁴ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht, und
- 30

- 5 R⁵ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl steht.
- 10 4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 R¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, oder für Dimethylamino steht,
- 20 R² für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino oder Ethylamino, oder für Dimethylamino steht,
- 25 R³ für Wasserstoff oder Methyl steht,
- 30 R⁴ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht, und
- R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl steht.

5. Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkylammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

6. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß

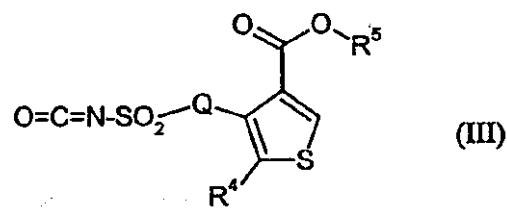
10 (a) Aminoazine der allgemeinen Formel (II)



in welcher

15 A, R¹ und R² in die einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

mit Thienyl(amino)sulfonylisocyanaten der allgemeinen Formel (III)



20

in welcher

Q, R⁴ und R⁵ die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

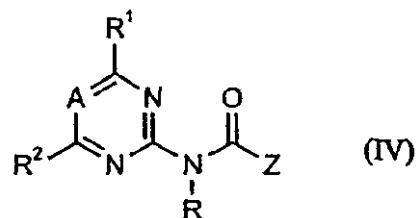
25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden,

oder daß

5

(b) substituierte Aminoazine der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

10

A, R¹ und R² die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

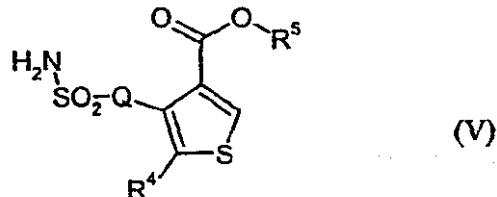
Z für Halogen, Alkoxy oder Aryloxy steht und

15

R die in einem der Ansprüche 1 bis 4 für R³ angegebene Bedeutung hat oder für die Gruppierung -C(O)-Z steht,

mit Thiophenderivaten der allgemeinen Formel (V)

20



in welcher

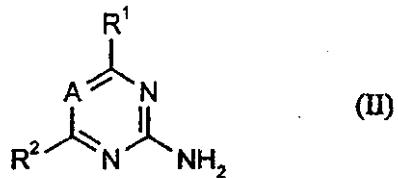
Q, R⁴ und R⁵ die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden,

oder daß

(c) Aminoazine der allgemeinen Formel (II)

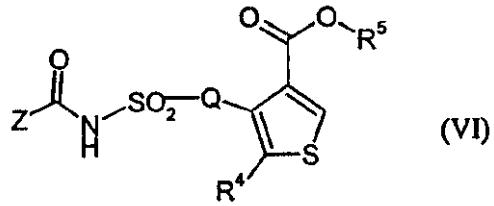
10



in welcher

15 A, R¹ und R² die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

mit Thiophenderivaten der allgemeinen Formel (VI)



20

in welcher

Q, R⁴ und R⁵ die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben und

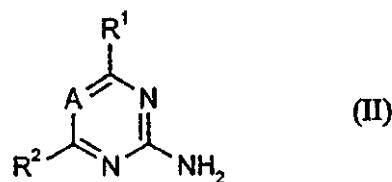
25

Z für Halogen, Alkoxy oder Aryloxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden,

5 oder daß

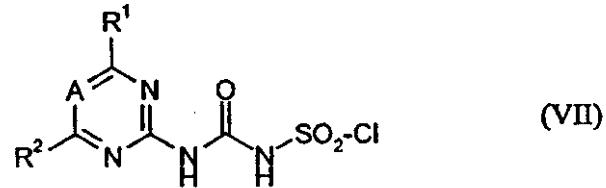
(d) Aminoazine der allgemeinen Formel (II)



10 in welcher

A, R¹ und R² die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

15 mit Chlorsulfonylisocyanat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden und die hierbei gebildeten Chlorsulfonylaminocarbonylaminoo-azine der allgemeinen Formel (VII)

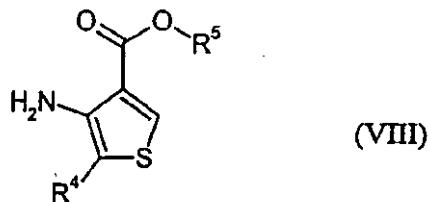


20 in welcher

A, R¹ und R² die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

25 - nach Zwischenisolierung oder „in situ“ -

mit substituierten Aminothiophenen der allgemeinen Formel (VIII)



5 in welcher

R⁴ und R⁵ die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden,

15 und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c) oder (d) erhaltenen
Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt
werden.

15

7. Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch
gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbindung gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 5 auf unerwünschte Pflanzen und/oder ihren Lebensraum
einwirken läßt.

20

8. Verwendung von mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche
1 bis 5 zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzen.

25

9. Herbizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und üblichen Streckmitteln und/oder
oberflächenaktiven Mitteln.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D409/12

A01N 43/66 A01N 43/54

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811417.X

[43] 公开日 2002 年 9 月 11 日

[11] 公开号 CN 1368971A

[22] 申请日 2000.7.25 [21] 申请号 00811417.X

[30] 优先权

[32] 1999.8.6 [33] DE [31] 19937118.0

[86] 国际申请 PCT/EP00/07096 2000.7.25

[87] 国际公布 WO01/10863 德 2001.2.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.6

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 E·R·F·格辛 J·克卢斯
K·-H·米勒 M·W·德鲁斯
P·达门 D·福伊希特
R·庞岑

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

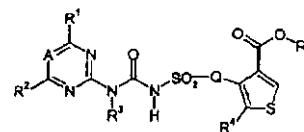
代理人 王景朝 邵红

权利要求书 6 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 取代的噻吩基(氨基)磺酰脲类化合物

[57] 摘要

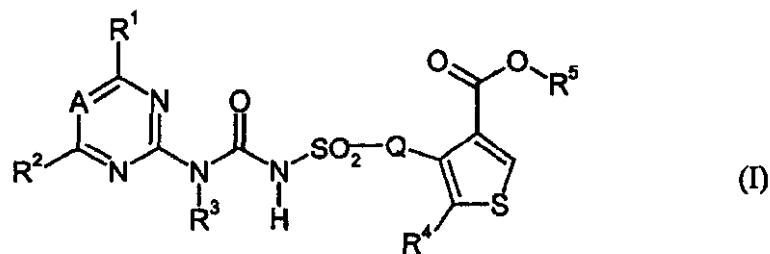
本发明涉及通式(I)的噻吩基(氨基)磺酰脲类化合物,其中,A、Q、R¹、R²、R³、R⁴和R⁵各具有说明书中给出的意义。本发明还涉及所述化合物的制备方法以及它们作为除草剂的应用。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 通式(I)的化合物及其盐,



5 其中,

A 代表 N 或 CH 基团;

Q 代表单键或 NH;

R¹ 代表氢、卤素或各自任选地被取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基、二烷基氨基、芳氨基或杂环氧基;

10 R² 代表氢、卤素或各自任选地被取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基、二烷基氨基、芳氨基或杂环氧基;

R³ 代表氢或任选地被取代的烷基;

R⁴ 代表卤素或任选地被取代的烷基以及 - 如果 Q 代表 NH - 也代表氢; 和

15 R⁵ 代表氢或各自任选地被取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烷基烷基或杂环基。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 其特征在于,

20 R¹ 代表氢, 代表卤素, 代表各自任选地被氟基、卤素或 C₁-C₄-烷氧基取代的在烷基中各具有 1-4 个碳原子的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基或二烷基氨基, 或代表各自任选地被氟基、卤素、C₁-C₄-烷基或 C₁-C₄-烷氧基取代的苯氧基、氧杂环丁烷基氧基、呋喃基氧基或四氢呋喃基氧基;

25 R² 代表氢, 代表卤素, 代表各自任选地被氟基、卤素或 C₁-C₄-烷氧基取代的在烷基中各具有 1-4 个碳原子的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基或二烷基氨基, 或代表各自任选地被氟基、卤素、C₁-C₄-烷基或 C₁-C₄-烷氧基取代的苯氧基、氧杂环丁烷基氧基、呋喃基氧基

或四氢呋喃基氧基；

R³ 代表氢或任选地被 C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₄-烷基羰基或 C₁-C₄-烷氧基羰基取代的具有 1-4 个碳原子的烷基；

R⁴ 代表任选地被氟基、卤素或 C₁-C₄-烷氧基取代的具有 1-6 个碳原子的烷基以及 - 如果 Q 代表 NH- 也代表氢；和

R⁵ 代表氢，代表任选地被氟基、卤素或 C₁-C₄-烷氧基取代的具有 1-6 个碳原子的烷基，代表各自任选地被卤素取代的各具有 2-6 各碳原子的链烯基或炔基，代表各自任选地被氟基、卤素或 C₁-C₄-烷基取代的各在环烷基中具有 3-6 个碳原子和任选地在烷基中具有 1-4 个碳原子的环烷基或环烷基烷基，或代表各自任选地被氟基、卤素、C₁-C₄-烷基或 C₁-C₄-烷氧基取代的氧杂环丁烷基、呋喃基或四氢呋喃基。

3. 根据权利要求 1 的化合物，其特征在于

R¹ 代表氢、氟、氯、溴、碘，代表各自任选地被氟基、氯、溴、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、甲硫基、乙硫基、正或异丙硫基、甲基氨基、乙基氨基、正或异丙基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基；

R² 代表氟、氯、溴，代表各自任选地被氟基、氯、溴、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、甲硫基、乙硫基、正或异丙硫基、甲基氨基、乙基氨基、正或异丙基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基；

R³ 代表氢或代表各自任选地被甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、乙酰基、丙酰基、正或异丁酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、正或异丙氧基羰基取代的甲基或乙基；

R⁴ 代表各自任选地被氟基、氯、溴、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基；和

R⁵ 代表氢，代表各自任选地被氟基、氯、溴、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基，代表各自任选地被氟、氯或溴取代的丙烯基、丁烯基、丙炔基或丁炔基，或代表各自任选地被氟基、氯、溴、甲基、乙基、正或异丙基取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丙基甲基、环丁基甲基、环戊基甲基或环己基甲基。

4. 根据权利要求 1 的化合物, 其特征在于

R¹ 代表氢、氟、氯、溴, 代表各自任选地被氟、氯、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基、乙基氨基, 或代表二甲基氨基;

5 R² 代表氟、氯、溴, 代表各自任选地被氟、氯、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基或乙基氨基, 或代表二甲基氨基;

R³ 代表氢或甲基;

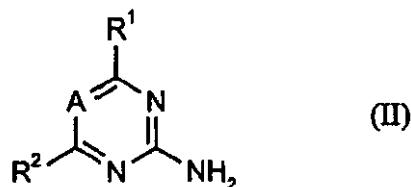
R⁴ 代表各自任选地被氟或氯取代的甲基、乙基、正或异丙基;

10 R⁵ 代表各自任选地被氟、氯、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基, 或代表各自任选地被氟或氯取代的丙烯基或丙炔基.

5. 权利要求 1-4 任一项的化合物的钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、铵盐、C₁-C₄-烷基铵盐、二-(C₁-C₄-烷基)-铵盐、三-(C₁-C₄-烷基)-铵盐、四-(C₁-C₄-烷基)-铵盐、三-(C₁-C₄-烷基)-锍盐、C₅-或 C₆-环烷基-铵盐和二-(C₁-C₂-烷基)-苄基铵盐.

15 6. 制备权利要求 1 至 5 之任一项的化合物的方法, 其特征在于,

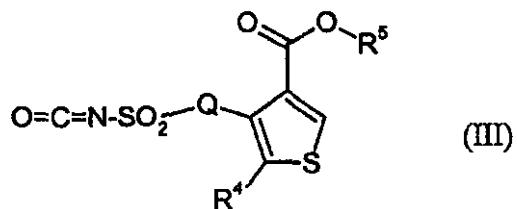
(a) 任选地在反应辅助剂存在下和任选地在稀释剂存在下, 使通式 (II) 的氨基嗪与通式 (III) 的噻吩基(氨基)磺酰基异氰酸酯反应,



20

其中

A、R¹ 和 R² 各如权利要求 1-4 任一项中所定义,

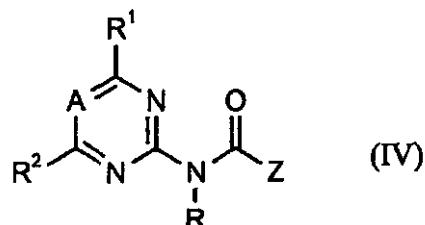


其中

Q、R⁴和R⁵各如权利要求1-4任一项中所定义；或

(b) 任选地在反应辅助剂存在下和任选地在稀释剂存在下，使通式(IV)的取代的氨基嗪与通式(V)的噻吩衍生物反应，

5

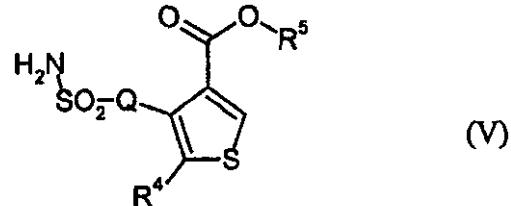


其中

A、R¹和R²各如权利要求1-4任一项中所定义，

Z代表卤素、烷氧基或芳氧基，和

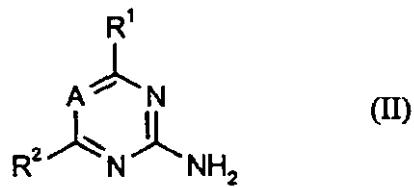
10 R具有在权利要求1-4任一项中对R³给出的意义或代表基团-C(=O)-Z，



其中

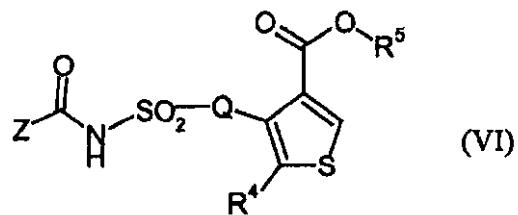
Q、R⁴和R⁵各如权利要求1-4任一项中所定义；或

15 (c) 任选地在反应辅助剂存在下和任选地在稀释剂存在下，使通式(II)的氨基嗪与通式(VI)的噻吩衍生物反应，



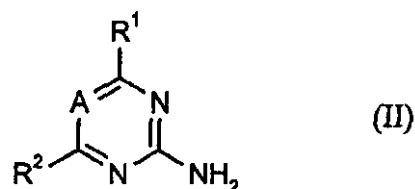
其中

A、R¹和R²各如权利要求1-4任一项中所定义，



其中

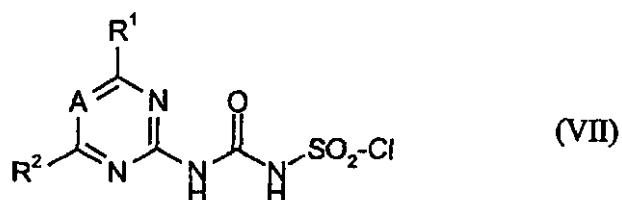
- 5 Q、R⁴和R⁵各如权利要求1-4任一项中所定义，和
Z代表卤素、烷氧基或芳氧基；或
(d) 任选地在稀释剂存在下，使通式(II)的氨基嗪与氯磺酰基异氰酸酯反应，



10

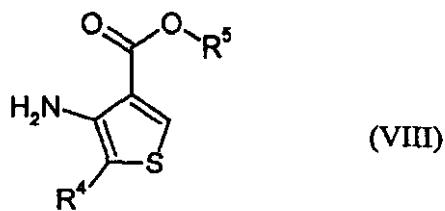
其中

- A、R¹和R²各如权利要求1-4任一项中所定义，
以及，任选地在反应辅助剂存在下和任选地在稀释剂存在下，使所得的通式(VII)的氯磺酰基氨基羧基氨基嗪在中间分离后或“就地”与
15 通式(VIII)的取代的氨基噻吩反应，



其中

- A、R¹和R²各如权利要求1-4任一项中所定义，



其中

R^4 和 R^5 各如权利要求 1-4 任一项中所定义;

5 并且, 任选地将通过方法 (a)、(b)、(c) 或 (d) 得到的式 (I) 化合物通过常规的方法转化成盐.

7. 防治不希望的植物的方法, 其特征在于, 将权利要求 1 至 5 之任一项的至少一种化合物作用于不希望的植物和/或其栖生地.

10 8. 权利要求 1 至 5 之任一项的至少一种化合物防治不希望的植物的应用.

9. 除草组合物, 其特征在于, 它包含权利要求 1 至 5 之任一项的化合物和常规的扩充剂和/或表面活性剂.

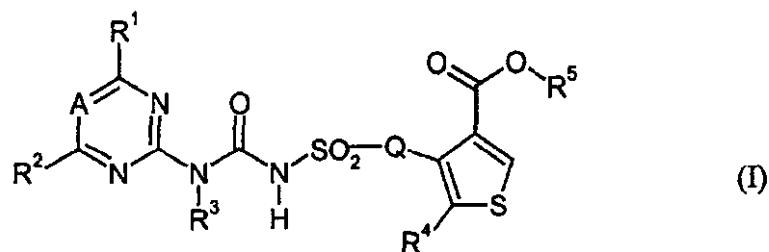
说 明 书

取代的噻吩基(氨基)磺酰脲类化合物

本发明涉及新的取代的噻吩基(氨基)磺酰脲类化合物、它们的制
5 备方法以及它们作为除草剂的应用。

业已知道某些取代的噻吩基磺酰脲具有除草性能(参见, EP-A-
30142 / US-A-4481029 / US-A-4599103 / US-A-4701535, BP-A-97122/
US-A-4549898, EP-A-207609 / US-A-4668281)。然而, 这些已知化合物
10 的除草活性并不是完全令人满意的。

因此, 本发明提供了新颖的通式(I)的取代的噻吩基(氨基)磺酰脲
类化合物及其盐,



其中,

15 A 代表 N 或 CH 基团;

Q 代表单键或 NH;

R¹ 代表氢、卤素或各自任选地被取代的烷基、烷氨基、烷硫基、烷基
氨基、二烷基氨基、芳氨基或杂环氨基;

R² 代表氢、卤素或各自任选地被取代的烷基、烷氨基、烷硫基、烷基
氨基、二烷基氨基、芳氨基或杂环氨基;

20 R³ 代表氢或任选地被取代的烷基;

R⁴ 代表卤素或任选地被取代的烷基以及 - 如果 Q 代表 NH - 也代表氢;
和

R⁵ 代表氢或各自任选地被取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烷
25 基或杂环基。

饱和或不饱和的烃链如烷基、链烯基或炔基, 包括与杂原子结合
的情况如在烷氨基中时, 只要有可能, 各自就可以是直链或支链的。

任选地被取代的基团可以是单或多取代的，其中在多取代的情况下，取代基可以相同或不同。

存在于上述和下述各式中的各基团的优选的取代基或范围定义如下：

- 5 A 优选代表 N 或 CH 基团。
- Q 优选代表单键或 NH。
- 10 R¹ 优选代表氢，优选代表卤素，优选代表各自任选地被氟基、卤素或 C₁-C₄-烷氧基取代的在烷基中各具有 1-4 个碳原子的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基或二烷基氨基，或优选代表各自任选地被氟基、卤素、C₁-C₄-烷基或 C₁-C₄-烷氧基取代的苯氧基、氧杂环丁烷基氨基、呋喃基氨基或四氢呋喃基氨基。
- 15 R² 优选代表氢，优选代表卤素，优选代表各自任选地被氟基、卤素或 C₁-C₄-烷氧基取代的在烷基中各具有 1-4 个碳原子的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基或二烷基氨基，或优选代表各自任选地被氟基、卤素、C₁-C₄-烷基或 C₁-C₄-烷氧基取代的苯氧基、氧杂环丁烷基氨基、呋喃基氨基或四氢呋喃基氨基。
- 20 R³ 优选代表氢或任选地被 C₁-C₄-烷氧基、C₁-C₄-烷基羧基或 C₁-C₄-烷氧基羧基取代的具有 1-4 个碳原子的烷基。
- R⁴ 优选代表任选地被氟基、卤素或 C₁-C₄-烷氧基取代的具有 1-6 个碳原子的烷基以及 - 如果 Q 代表 NH - 也优选代表氢。
- 25 R⁵ 优选代表氢，优选代表任选地被氟基、卤素或 C₁-C₄-烷氧基取代的具有 1-6 个碳原子的烷基，优选代表各自任选地被卤素取代的各具有 2-6 个碳原子的链烯基或炔基，优选代表各自任选地被氟基、卤素或 C₁-C₄-烷基取代的各在环烷基中具有 3-6 个碳原子和任选地在烷基中具有 1-4 个碳原子的环烷基或环烷基烷基，或优选代表各自任选地被氟基、卤素、C₁-C₄-烷基或 C₁-C₄-烷氧基取代的氧杂环丁烷基、呋喃基或四氢呋喃基。
- 30 A 特别优选代表 N 或 CH 基团。
- Q 特别优选代表单键或 NH。
- R¹ 特别优选代表氟、氯、溴、碘，特别优选代表各自任选地被氟基、氯、溴、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、甲

氨基、乙氨基、正或异丙氨基、甲硫基、乙硫基、正或异丙硫基、甲基氨基、乙基氨基、正或异丙基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基。

R^2 特别优选代表氟、氯、溴，特别优选代表各自任选地被氨基、氟、氯、甲氨基或乙氨基取代的甲基、乙基、正或异丙基、甲氨基、乙氨基、正或异丙氨基、甲硫基、乙硫基、正或异丙硫基、甲基氨基、乙基氨基、正或异丙基氨基、二甲基氨基或二乙基氨基。

R³ 特别优选代表氯或特别优选代表各自任选地被甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、乙酰基、丙酰基、正或异丁酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、正或异丙氧基羰基取代的甲基或乙基。

10 R⁴ 特别优选代表各自任选地被氟基、氯、溴、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基。

R^5 特别优选代表氯，特别优选代表各自任选地被氟基、氯、氟、甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基取代的甲基、乙基、正或异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基，特别优选代表各自任选地被氟、氯或溴取代的丙烯基、丁烯基、丙炔基或丁炔基，或特别优选代表各自任选地被氟基、氯、氟、溴、甲基、乙基、正或异丙基取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丙基甲基、环丁基甲基、环戊基甲基或环己基甲基。

20 A 非常特别优选代表 N 或 CH 基团。

Q 非常特别优选代表单键或 NH.

R¹ 非常特别优选代表氢、氟、氯、溴，非常特别优选代表各自任选地被氟、氯、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基、乙基氨基，或非常特别优选代表二甲基氨基。

R² 非常特别优选代表氟、氯、溴，非常特别优选代表各自任选地被氟、氯、甲氧基或乙氧基取代的甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲硫基、乙硫基、甲基氨基或乙基氨基，或非常特别优选代表二甲基氨基。

R^3 非常特别优选代表氢或甲基。

30 R⁴ 非常特别优选代表各自任选地被氟或氯取代的甲基、乙基、正或异丙基。

R⁵ 非常特别优选代表各自任选地被氟、氯、甲氨基或乙氨基取代的甲

基、乙基、正或异丙基，或非常特别优选代表各自任选地被氟或氯取代的丙烯基或丙炔基。

A 最优选代表 CH 基团。

5 R¹ 和 R² 最优选代表甲氧基。

R³ 最优选代表氢。

本发明也优选提供其中 A、Q、R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 各具有上面作为优选给出的意义的式(I)化合物的钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、铵盐、C₁-C₄-烷基铵盐、二-(C₁-C₄-烷基)-铵盐、三-(C₁-C₄-烷基)-铵盐、四-(C₁-C₄-烷基)-铵盐、三-(C₁-C₄-烷基)-锍盐、C₅-或C₆-环烷基-铵盐和二-(C₁-C₂-烷基)-苄基铵盐。

列于上文中的一般或优选的基团定义适合于式(I)的终产物，且相应地，适合于在每一种情况下制备所需的起始原料和中间体。这些基团定义可以相互间按需要组合，即，包括给定的优选范围间的组合。

15 本发明优选的是含有上面所列优选含义组合的式(I)化合物。

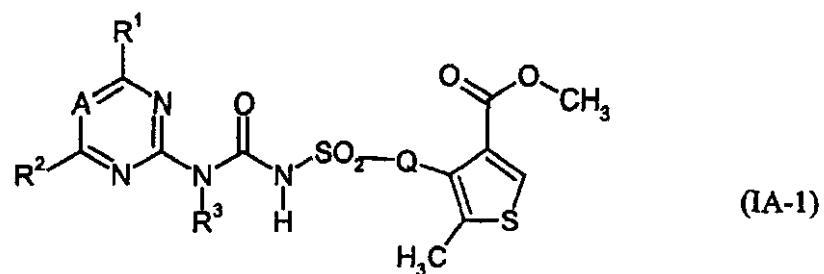
本发明特别优选的是含有上面所列特别优选含义组合的式(I)化合物。

本发明非常特别优选的是含有上面所列非常特别优选含义组合的式(I)化合物。

20 本发明最优选的是其中 R¹、R²、R³ 或 A 具有作为最优选给出的意义之一的化合物。

本发明的式(I)化合物的实例列在下列各组中。

组 1



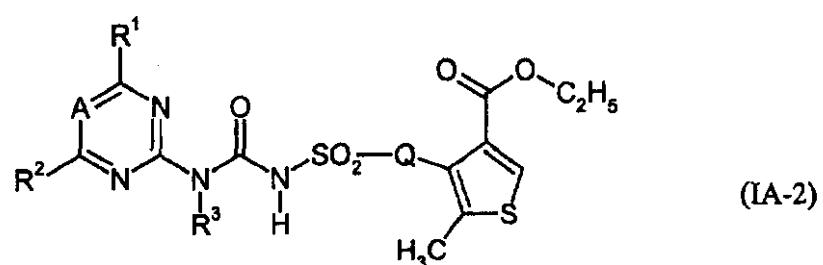
在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如下面所列的意义:

5

A	Q	R ¹	R ²	R ³
CH	-	OCH ₃	OCH ₃	H
CH	NH	OCH ₃	OCH ₃	H
CH	-	CH ₃	OCH ₃	H
CH	NH	CH ₃	OCH ₃	H
CH		CH ₃	CH ₃	H
CH	NH	CH ₃	CH ₃	H
CH	-	Cl	OCH ₃	H
CH	-	H	CH ₃	H
N	-	CH ₃	OCH ₃	CH ₃
N	-	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃
N	-	CH ₃	OCH ₃	H
N	NH	CH ₃	OCH ₃	H
N	-	OCH ₃	OCH ₃	H
N	NH	OCH ₃	OCH ₃	H
N	-	CH ₃	CH ₃	H
N	-	OCHF ₂	N(CH ₃) ₂	H
N	-	CH ₃	SCH ₃	H
N	-	C ₂ H ₅	OCH ₃	H
N	-	CH ₃	OC ₂ H ₅	H
N	-	H	OCH ₃	H

A	Q	R ¹	R ²	R ³
N	-	OCH ₃		H
N	-	CH ₃	N(CH ₃) ₂	H
CH	-	OCH ₃		H
CH	-	CH ₃		H
CH	-	Cl		H
N	-	H		H
N	-	N(CH ₃) ₂	OCH ₂ CF ₃	H

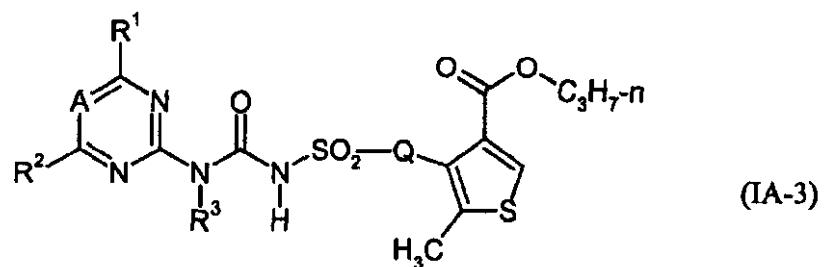
组 2



5

在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

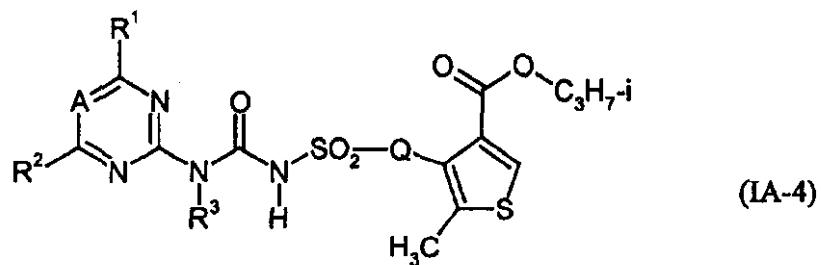
组 3



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

5

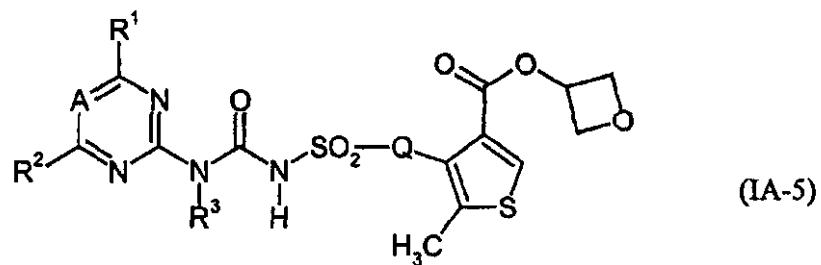
组 4



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

10

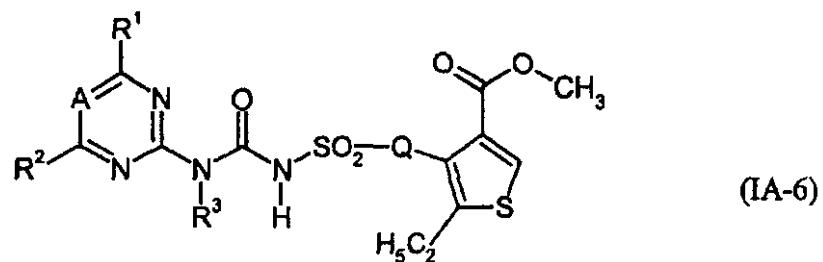
组 5



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

15

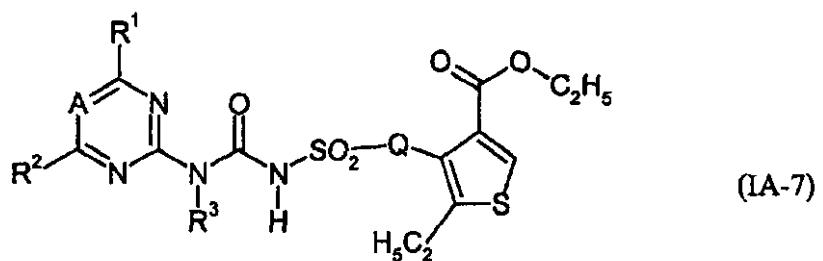
组 6



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义.

5

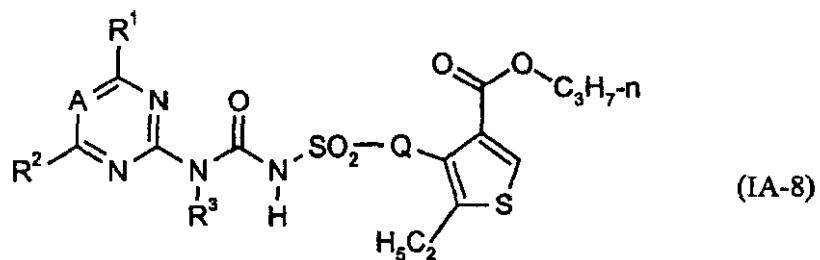
组 7



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义.

10

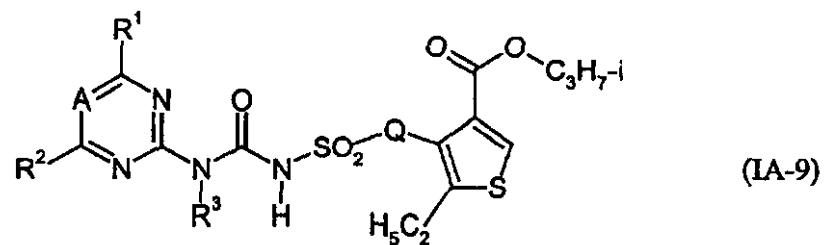
组 8



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义.

15

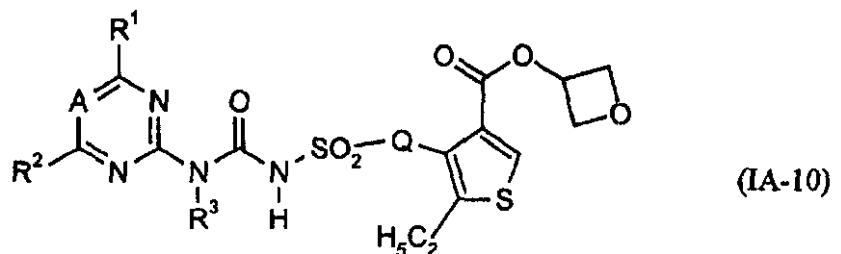
组 9



在此, A 、 Q 、 R^1 、 R^2 和 R^3 具有例如在组 1 中给出的意义.

5

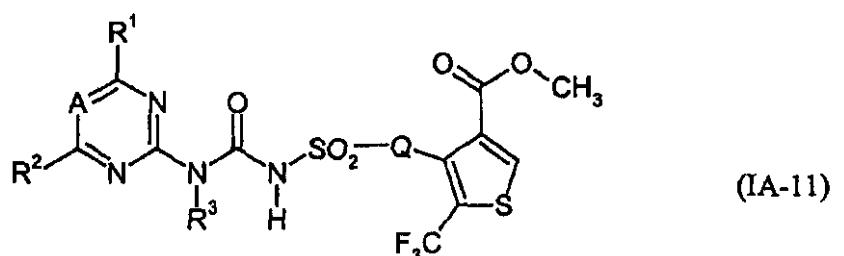
组 10



在此, A 、 Q 、 R^1 、 R^2 和 R^3 具有例如在组 1 中给出的意义.

10

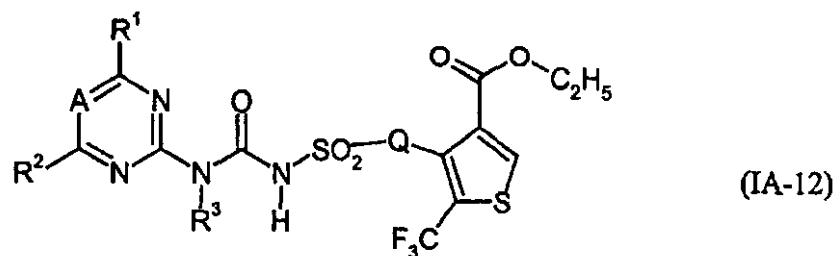
组 11



在此, A 、 Q 、 R^1 、 R^2 和 R^3 具有例如在组 1 中给出的意义.

15

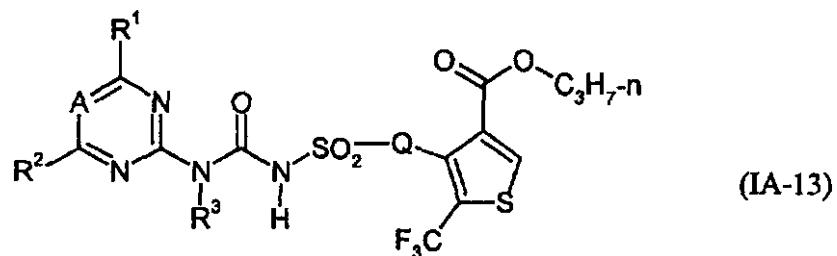
组 12



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

5

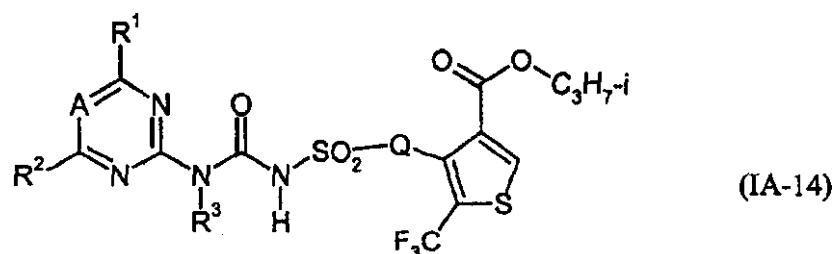
组 13



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

10

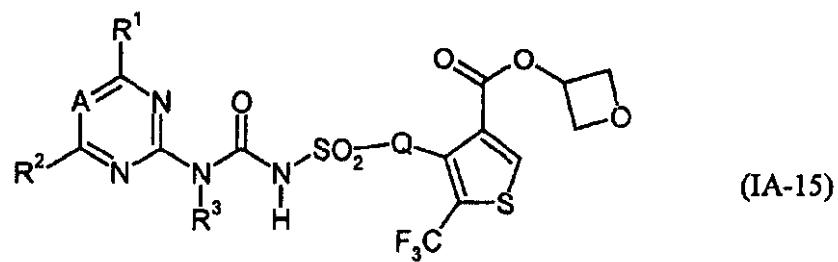
组 14



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

15

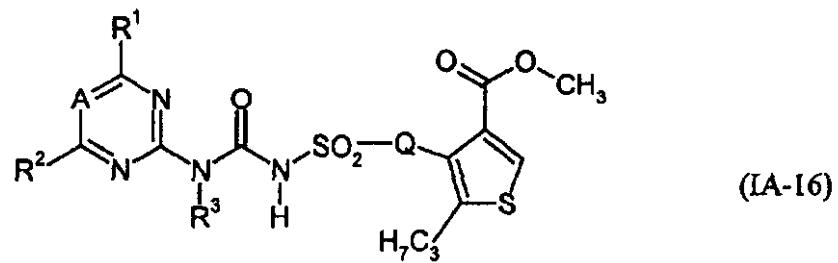
组 15



在此, A 、 Q 、 R^1 、 R^2 和 R^3 具有例如在组 1 中给出的意义.

5

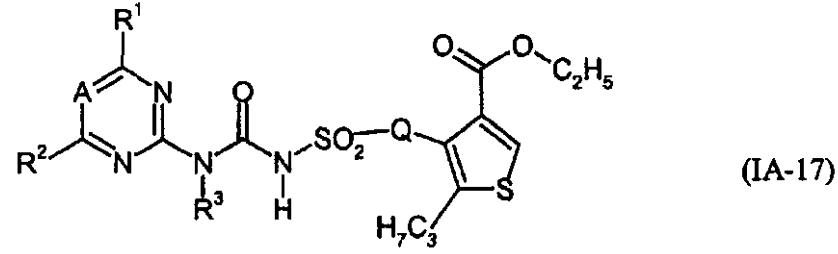
组 16



在此, A 、 Q 、 R^1 、 R^2 和 R^3 具有例如在组 1 中给出的意义.

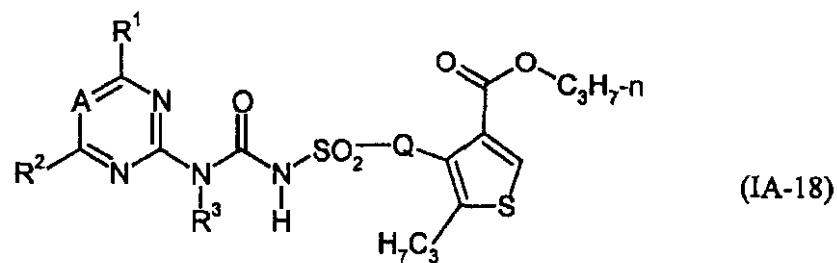
10

组 17



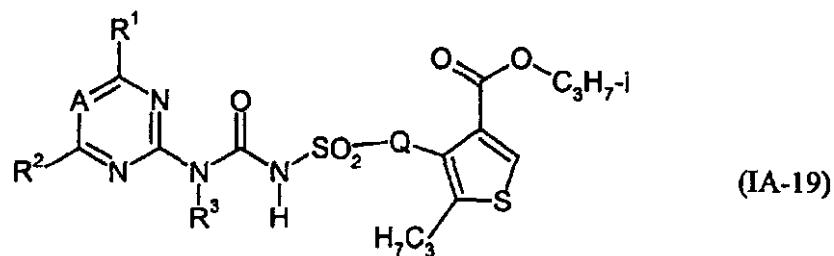
在此, A 、 Q 、 R^1 、 R^2 和 R^3 具有例如在组 1 中给出的意义.

15

组 18

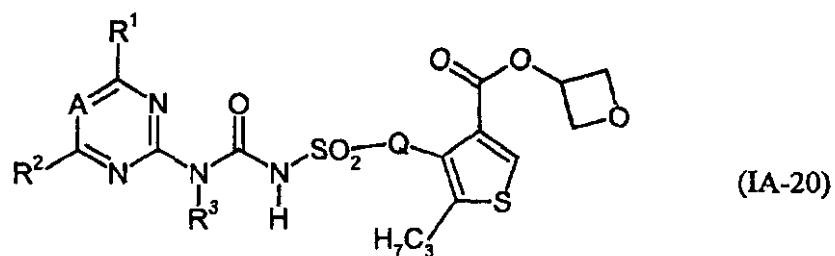
在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

5

组 19

在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

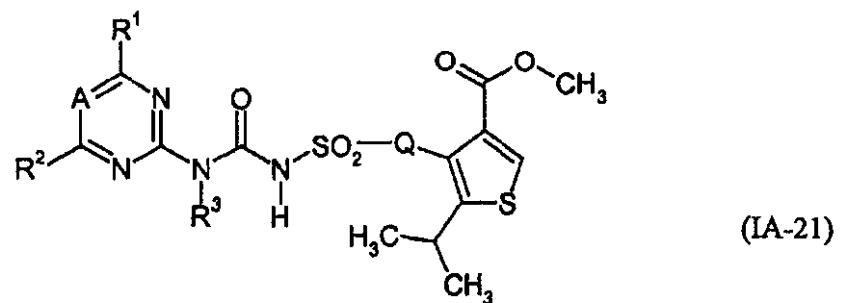
10

组 20

在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

15

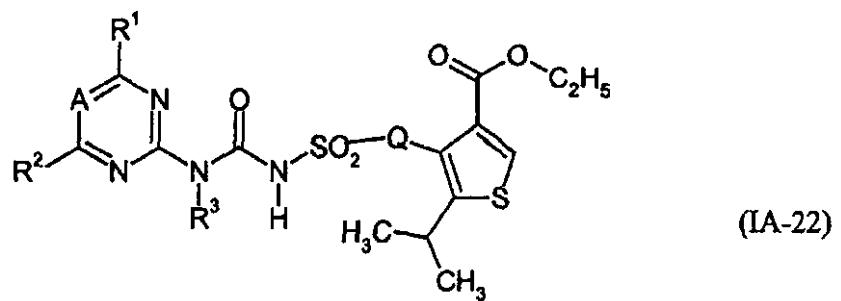
组 21



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义.

5

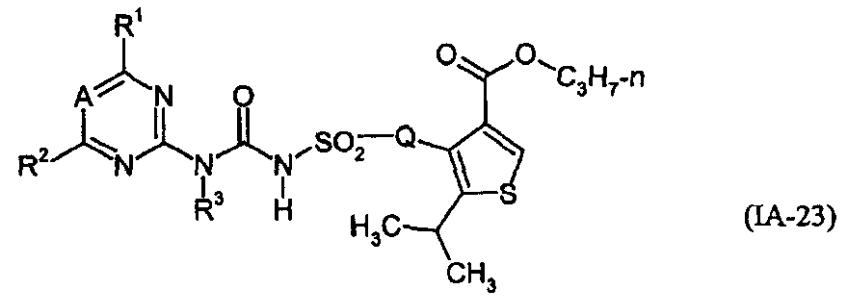
组 22



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义.

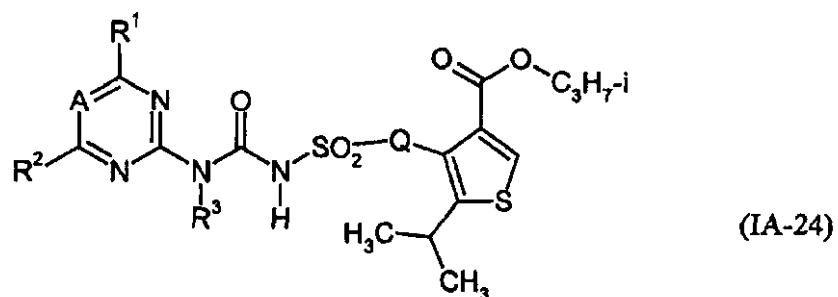
10

组 23



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义.

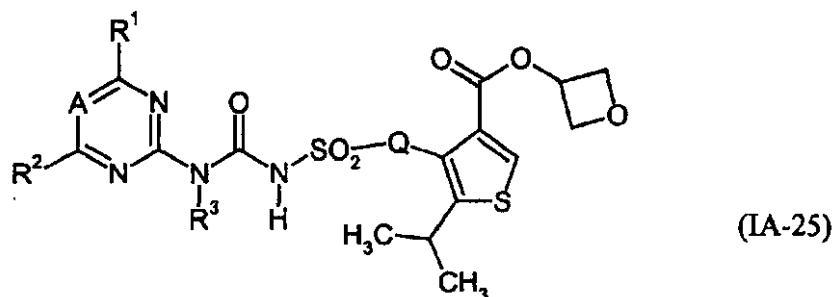
组 24



在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

5

组 25



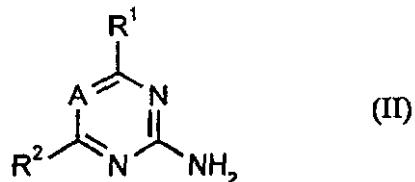
在此, A、Q、R¹、R²和R³具有例如在组 1 中给出的意义。

10

新颖的通式 (I) 的取代的噻吩基(氨基)磺酰脲类化合物具有强的除草活性。

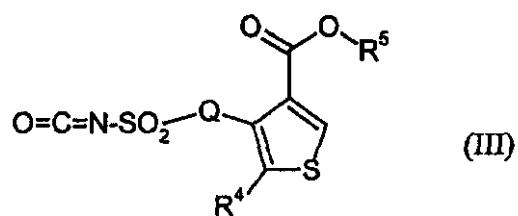
新颖的通式 (I) 的取代的噻吩基(氨基)磺酰脲类化合物如下获得:

15 (a) 任选地在反应辅助剂存在下和任选地在稀释剂存在下, 使通式 (II) 的氨基嗪与通式 (III) 的噻吩基(氨基)磺酰基异氰酸酯反应,



其中

A、R¹和R²各如上文所定义，

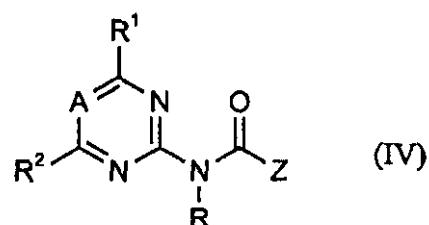


5 其中

Q、R⁴和R⁵各如上所定义；或

(b) 任选地在反应辅助剂存在下和任选地在稀释剂存在下，使通式(IV)的取代的氨基嗪与通式(V)的噻吩衍生物反应，

10

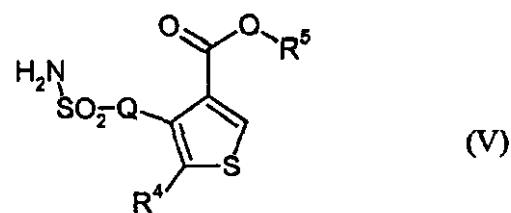


其中

A、R¹和R²各如上文所定义，

Z代表卤素、烷氨基或芳氨基，和

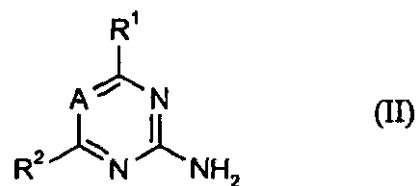
15 R具有对R³给出的意义或代表基团-C(O)-Z，



其中

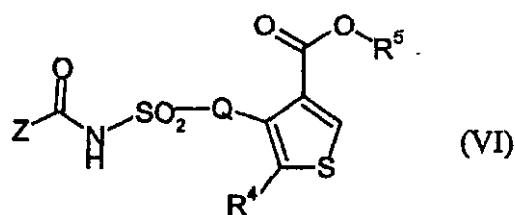
Q、R⁴和R⁵各如上所定义；或

(c) 任选地在反应辅助剂存在下和任选地在稀释剂存在下，使通式(II)的氨基嗪与通式(VI)的噻吩衍生物反应，



5 其中

A、R¹和R²各如上文所定义，



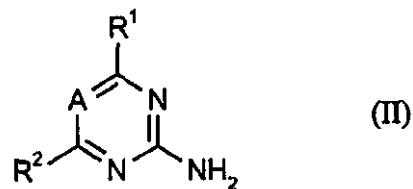
其中

10 Q、R⁴和R⁵各如上所定义，和

Z代表卤素、烷氧基或芳氧基；或

(d) 任选地在稀释剂存在下，使通式(II)的氨基嗪与氯磺酰基异氰酸酯反应，

15

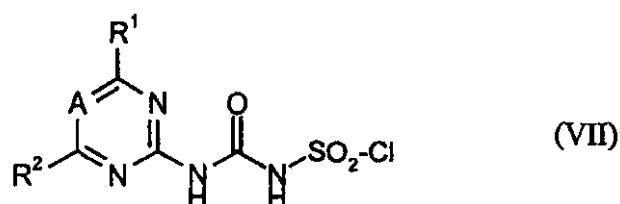


其中

A、R¹和R²各如上文所定义，

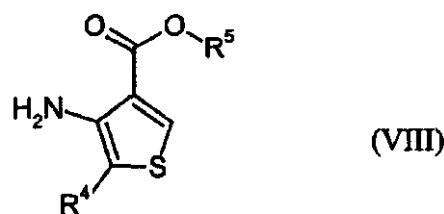
以及，任选地在反应辅助剂存在下和任选地在稀释剂存在下，使所得的通式(VII)的氯磺酰基氨基羧基氨基嗪在中间分离后或“就地地”与

通式(VIII)的取代的氨基噻吩反应，



其中

5 A、R¹和R²各如上所定义，

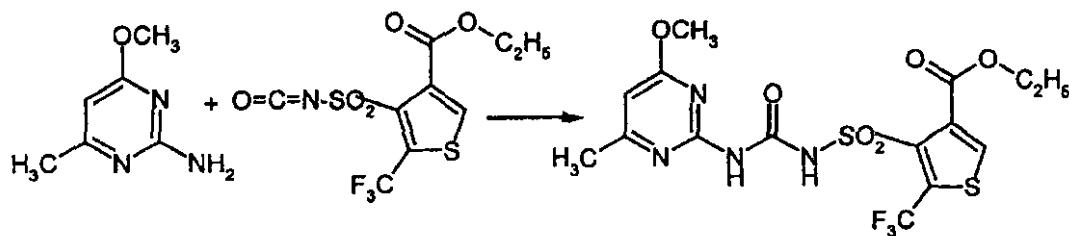


其中

R⁴和R⁵各如上所定义；

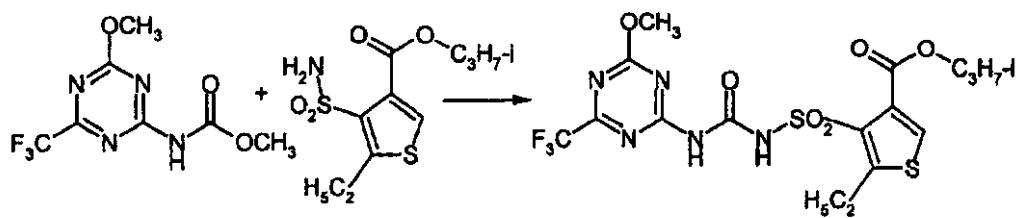
10 并且，任选地将通过方法(a)、(b)、(c)和(d)得到的式(I)化合物通过常规的方法转化成盐。

使用例如 2-氨基-4-甲氧基-6-甲基嘧啶和 4-乙氧基羰基-2-三氟甲基噻吩-3-基磺酰基异氰酸酯作为起始原料，本发明方法(a)的反应过程可以用下列反应式来说明：

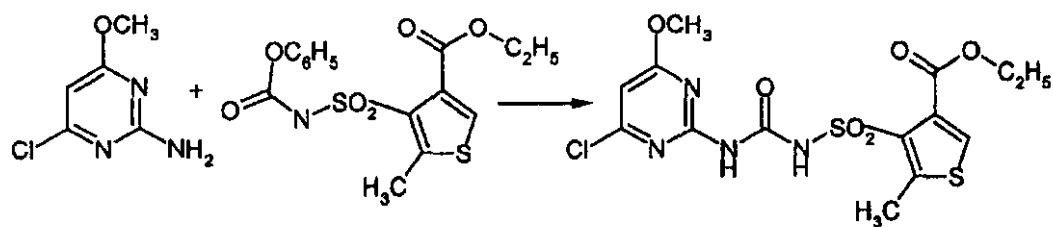


使用例如 2-甲氧基羰基氨基-4-甲氧基-6-三氟甲基-1,3,5-三嗪和 2-乙基-4-异丙氧基羰基-噻吩-3-磺酰胺作为起始原料，本发明方法(b)

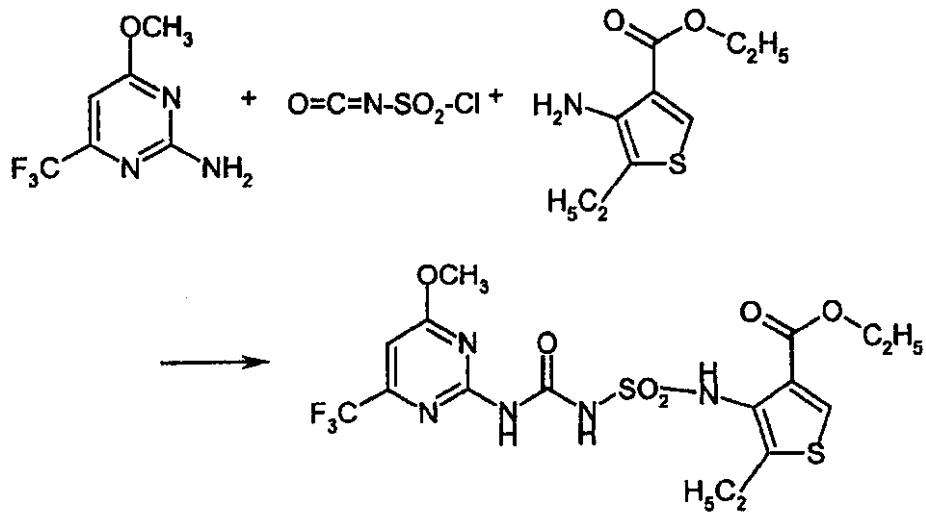
的反应过程可以用下列反应式来说明：



5 使用例如 2-氨基-4-氯-6-甲氧基嘧啶和 0-苯基 N-(4-乙氧基羰基-
2-甲基-噻吩-3-基-磺酰基)氨基甲酸酯作为起始原料，本发明方法 (c)
的反应过程可以用下列反应式来说明：



10 使用例如 2-氨基-4-甲氧基-6-三氟甲基嘧啶、氯磺酰基异氰酸酯
和 3-氨基-2-乙基-噻吩-羧酸乙酯作为起始原料，本发明方法 (d) 的反
应过程可以用下列反应式来说明：



式 (II) 提供在制备通式 (I) 化合物的本发明方法 (a)、(c) 和 (d) 中用作起始原料的氨基嗪的一般定义。在式 (II) 中, A、R¹ 和 R² 各优选或特别具有在上文有关本发明式 (I) 化合物的描述中业已提到的 A、R¹ 和 R² 的优选或特别优选的含义。

5 通式 (II) 的氨基嗪是已知的合成化学品, 它们中的一些是市售的。

式 (III) 提供在制备式 (I) 化合物的本发明方法 (a) 中另一用作起始原料的噻吩基(氨基)磺酰基异氰酸酯的一般定义。在式 (III) 中, Q、R⁴ 和 R⁵ 各优选或特别具有在上文有关本发明式 (I) 化合物的描述中业已提到的 Q、R⁴ 和 R⁵ 的优选或特别优选的含义。

10 通式 (III) 的起始原料是已知的和/或可以通过本身已知的方法制备(参见 EP 30 142 / US-A-4 481 029 / US-A-4 599 103 / US-A-4 701 535)。

15 式 (III) 的噻吩基(氨基)磺酰基异氰酸酯如下获得: 使式 (V) 的噻吩衍生物 - 见上 - 与光气或硫光气任选地在烷基异氰酸酯如异氰酸丁酯存在下任选地在反应辅助剂如二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷存在下以及在稀释剂如甲苯、二甲苯或氯苯存在下在 80°C-150°C 的温度下反应, 并且在反应结束后在减压下蒸掉挥发性组分。

20 式 (IV) 提供在制备通式 (I) 化合物的本发明方法 (b) 中用作起始原料的取代的氨基嗪的一般定义。在式 (IV) 中, A、R¹ 和 R² 各优选或特别具有在上文有关本发明式 (I) 化合物的描述中业已提到的 A、R¹ 和 R² 的优选或特别优选的含义; Z 优选代表氟、氯、溴、C₁-C₄-烷氧基或苯氧基, 特别是氯、甲氧基、乙氧基或苯氧基。

通式 (IV) 的起始原料是已知的和/或可以通过本身已知的方法制备(参见 US 4 690 707、DE 19 501 174)。

25 式 (V) 提供在制备式 (I) 化合物的本发明方法 (b) 中另一用作起始原料的噻吩衍生物的一般定义。在式 (V) 中, Q、R⁴ 和 R⁵ 各优选或特别具有在上文有关本发明式 (I) 化合物的描述中业已提到的 Q、R⁴ 和 R⁵ 的优选或特别优选的含义。

30 通式 (V) 的起始原料是已知的和/或可以通过本身已知的方法制备(参见 EP 30 142 / US-A-4 481 029 / US-A-4 599 103 / US-A-4 701 535, 制备实施例)。

式 (VI) 提供在制备式 (I) 化合物的本发明方法 (c) 中用作起始原料

的取代的噻吩衍生物的一般定义。在式(VI)中, Q、R⁴和R⁵各优选或特别具有在上文有关本发明式(I)化合物的描述中业已提到的Q、R⁴和R⁵的优选或特别优选的含义; Z优选代表氟、氯、溴、C₁-C₄-烷氧基或苯氧基, 特别是氯、甲氧基、乙氧基或苯氧基。

5 通式(VI)的起始原料是已知的和/或可以通过本身已知的方法制备。

式(VIII)提供在制备式(I)化合物的本发明方法(d)中用作起始原料的取代的氨基噻吩的一般定义。在式(VIII)中, R⁴和R⁵各优选或特别具有在上文有关本发明式(I)化合物的描述中业已提到的R⁴和R⁵的10 优选或特别优选的含义。

通式(VIII)的起始原料是已知的和/或可以通过本身已知的方法制备(参见 Aust. J. Chem. 48 (1995), 1907-1916)。

适合的进行本发明方法(a)、(b)、(c)和(d)的稀释剂特别是惰性15 有机溶剂。这些溶剂特别包括脂肪族、脂环族或芳族的任选卤代的烃, 诸如, 例如汽油、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、石油醚、己烷、环己烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳; 醇类, 如乙醇、异丙醇、二噁烷、四氢呋喃或乙二醇二甲醚或乙二醇二乙醚; 酮类, 如丙酮、丁酮或甲基异丁基酮; 脂类, 如乙腈、丙腈或丁腈; 酰胺类, 如N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、N-甲基-甲酰苯胺、N-甲基-吡咯烷酮或六20 甲基磷酰三胺; 酯类, 如乙酸甲酯或乙酸乙酯; 以及亚砜类, 如二甲基亚砜。

本发明方法(a)、(b)、(c)和(d)优选在合适的反应辅助剂存在下25 进行。合适的反应辅助剂是所有常规的无机或有机碱。这些物质优选包括碱金属或碱土金属的氯化物、氢氧化物、氯化物、醇盐、乙酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐, 如氯化钠、氯化钾、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙、乙酸铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸氢钠或碳酸铵; 另外还有叔胺如三甲胺、三乙胺、三丁胺、N, N-二甲基苯胺、吡啶、N-甲基-哌啶、N, N-二甲基氨基吡啶、二氮杂二环辛烷(DABCO)、二氮杂二环壬烯(DBN)30 或二氮杂二环十一烯(DBU)。

进行本发明方法(a)、(b)、(c)和(d)时, 反应温度可以在较宽的范围内变化。通常, 反应是在-20℃至+150℃, 优选在-10℃至+120℃

间的温度下进行。

本发明的方法 (a)、(b)、(c) 和 (d) 通常是在常压下进行的。然而，本发明方法也可以在加压或减压下——通常是在 0.1 巴至 10 巴间的压力下进行。

5 进行本发明方法 (a)、(b)、(c) 和 (d) 时，通常采用大致等摩尔量的起始原料。然而，也可以相对大地过量采用反应组分之一。反应通常是在适合的稀释剂中在反应辅助剂存在下进行的，且反应混合物通常在所需的温度下搅拌数小时。后处理是用常规方法进行 (参见，制备实施例)。

10 任选地，可以根据本发明从式 (I) 化合物制备盐。这样的盐以简单的方式通过常规的成盐方法获得，例如，将式 (I) 化合物溶解或分散在合适的溶剂如二氯甲烷、丙酮、叔丁基甲基醚或甲苯中，加入适当的碱。然后，盐-任选地在长时间的搅拌之后-通过浓缩或吸滤分离。

15 本发明活性化合物可以用作脱叶剂、干燥剂、杀茎杆剂，和特别是用作除草剂。所谓的杂草，就其最广义而言，应理解为生长在不该生长的地方的所有植物。本发明的物质是作为灭生性除草剂或是选择性除草剂基本上取决于所用的量。

本发明化合物可以与例如下列植物相关使用：

20 下列属的双子叶杂草： 荨麻属、苋属、豚草属、Anoda、春黄菊属、
Aphanes、滨藜属、维菊属、鬼针草属、芥属、飞廉属、决明属、矢车菊属、藜属、薊属、旋花属、曼陀罗属、山马蝗属、刺酸模属、糖芥属、大戟属、鼬瓣花属、牛膝菊属、猪殃殃属、木槿属、番薯属、地肤属、野芝麻属、独行草属、母草属、母菊属、薄荷属、山靛属、Mullugo、勿忘我属、罂粟属、牵牛属、车前属、蓼属、马齿苋属、毛茛属、萝卜属、蔊菜属、节节菜属、酸模属、猪毛菜属、千里光属、田菁属、黄花稔属、芥属、茄属、苦苣菜属、尖瓣花属、繁缕属、蒲公英属、遏蓝菜属、三叶草属、荨麻属、婆婆纳属、堇菜属、苍耳属。

25 下列属的双子叶作物： 花生属、甜菜属、芸苔属、黄瓜属、南瓜属、向日葵属、胡萝卜属、大豆属、棉属、番薯属、莴苣属、亚麻属、番茄属、烟草属、菜豆属、豌豆属、茄属、巢菜属。

30 下列属的单子叶杂草： 山羊草属、冰草属、翦股颖属、看麦娘属、Apera、燕麦属、臂形草属、雀麦属、粟草属、鸭跖草属、狗牙根属、

莎草属、龙爪茅属、马唐属、稗属、茅芥属、蟋蟀草属、画眉草属、野黍属、羊茅属、飘拂草属、异蕊花属、白茅属、鸭嘴草属、千金子属、黑麦草属、雨久花属、黍属、雀稗属、蕓草属、梯牧草属、早熟禾属、筒轴茅属、慈姑属、莞草属、狗尾草属、高粱属。

5 下列属的单子叶作物：葱属、凤梨属、天门冬属、燕麦属、大麦属、稻属、黍属、蔗属、黑麦属、高粱属、黑小麦、小麦属、玉蜀黍属。

然而，本发明活性化合物的应用决不限于这些属，且也可以相同的方式延伸至其它植物。

10 取决于其浓度，本发明的活性化合物适合于灭生性防治杂草，例如工业地域和铁道线，以及有或无种植树林的道路和广场。同样，活性化合物可以用于防治多年生作物中的杂草，例如森林、装饰树林、果园、葡萄园、柑桔林、坚果园、蕉种植园、咖啡种植园、茶园、橡胶种植园、油棕榈种植园、可可种植园、软果林和啤酒花田、草场、15 体育场和牧场中的杂草且用于选择性地防治一年生作物中的杂草。

本发明式(I)化合物当施于土壤或用于植物地上部分时，具有强的除草活性和宽阔的活性谱；在某种程度上，它们还适合于以芽前和芽后二种方式选择性地防治单子叶和双子叶作物中的单子叶和双子叶杂草。

20 活性化合物可以转化成常规的制剂，如溶液、乳剂、可湿性粉剂、悬浮剂、粉剂、粉尘剂、膏剂、可溶性粉剂、颗粒剂、悬乳剂、用活性化合物浸渍的天然或合成材料，以及包在聚合物中的微细胶囊。

25 这些制剂可以用已知的方式生产，例如，将活性化合物与扩充剂，即液体溶剂和/或与固体载体混合，并任选使用表面活性剂，即乳化剂和/或分散剂和/或起泡剂。

如果用水作扩充剂，也可以用有机溶剂作助溶剂。适合的液体溶剂主要有：芳族化合物，如二甲苯，甲苯或烷基萘，氯代芳族化合物或氯代脂肪烃，如氯代苯类、氯乙烯类或二氯甲烷，脂族烃，如环己烷或石蜡，例如石油馏份、矿物和植物油，醇类，如丁醇或乙二醇以及其醚和酯，酮类，如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮或环己酮，强极性溶剂，如二甲基甲酰胺或二甲基亚砜，以及水。

适合的固体载体是：例如铵盐和磨碎的天然矿物质，如高岭土、

粘土、滑石、白垩、石英、硅镁土、蒙脱石或硅藻土，和磨碎的合成矿物质，如高分散二氧化硅、矾土和硅酸盐，适合用于颗粒剂的固体载体有：例如压碎并分级的天然矿物质如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石，以及有机和无机粉的合成颗粒，和如下有机物的颗粒：

5 锯木屑、椰壳、玉米穗轴和烟茎；适合的乳化剂和/或起泡剂是：例如非离子和阴离子乳化剂，如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚，例如，烷芳基聚乙二醇醚，烷基磷酸盐，烷基硫酸盐，芳基磷酸盐以及白蛋白水解产物；适合的分散剂是：例如，木素亚硫酸废液和甲基纤维素。

10 制剂中可以使用粘合剂如羧甲基纤维素和粉状、颗粒或乳胶形式的天然和合成聚合物，如阿拉伯胶、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯，以及天然磷脂，如脑磷脂和卵磷脂，和合成磷脂。其它可能的添加剂是矿物油和植物油。

15 也可以使用着色剂，如无机颜料，例如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝，和有机染料，如茜素染料、偶氮染料和金属酞菁染料，和微量元素如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

20 制剂中通常含有按重量计 0.1 至 95% 的活性化合物，优选 0.5 至 90%。

25 为防治杂草，本发明活性化合物，其原样或以其制剂形式，也可以作为与已知除草剂一起的混合物使用，可以是终制剂或桶混物。

混合物的可能的共组分是已知除草剂，例如，乙草胺、三氯羧草醚(钠盐)、苯草醚、甲草胺、禾草灭(钠盐)、莠灭净、amidochlor、酰嘧黄隆、莎稗磷、磺草灵、莠去津、azafenidin、四唑嘧黄隆、草除灵、味草黄、苄嘧黄隆(甲酯)、灭草松、benzobicyclon、呲草酮、新燕灵(乙酯)、双丙氨酰磷、甲羧除草醚、双草醚、溴丁酰草胺、溴酚肟、溴苯腈、丁草胺、butroxydim、丁草敌、cafenstrole、caloxydim、双酰草胺、carfentrazone(-ethyl)、甲氧除草醚、草灭畏、杀草敏、氯嘧黄隆(乙酯)、草枯醚、绿黄隆、绿麦隆、cinidon(-ethyl)、环庚草醚、醚黄隆、clefoxydim、烯草酮、炔草酸、异噁草酮、氯甲酰草胺、二氯吡啶酸、clopyrasulfuron(-methyl)、cloransulam(-methyl)、cumyluron、氯草津、cybutryne、灭草特、环丙嘧磺隆、噻草酮、氯氟草酯、2,4-滴、2,4-滴丁酸、2,4-滴丙酸、甜菜安、燕麦

敌、麦草畏、禾草灵(甲酯)、diclosulam、乙酰甲草胺、野燕枯、吡
氟草胺、diflufenzopyr、唑隆、哌草丹、二甲草胺、二甲丙乙净、二
甲吩草胺、dimexyflam、氯氟灵、双苯酰草胺、敌草快、氟硫草定、
5 敌草隆、杀草隆、epoprodan、茵达灭、戊草丹、乙丁烯氟灵、胺苯黄
隆(甲酯)、乙呋草黄、ethoxyfen、ethoxysulfuron、etobenzanid、
噁唑禾草灵乙酯、fentrazamide、麦草伏(异丙酯)、麦草伏(异丙酯-L)、
麦草伏(甲酯)、啶嘧黄隆、florasulam、吡氟禾草灵(丁酯)、
fluazolate、flucarbazone、flufenacet、唑嘧磺草胺、氟烯草酸、
10 丙炔氟草胺、flumipropyn、吡唑磺草胺、氟草隆、氟咯草隆、乙羧氟
草醚(乙酯)、胺草唑、flupropacil、flurpyrsulfuron(-methyl、
sodium)、笏丁酸、氟啶草酮、氟氟吡氧乙酸、氟嘧醇、flurtamone、
fluthiacet(-methyl)、fluthiamide、氟黄胺草醚、草铵磷(铵盐)、
草甘磷(异丙铵盐)、halosafen、吡氟氯禾灵(乙氧基乙酯)、精吡氟氯
15 禾灵(甲酯)、环嗪酮、咪草酯(甲酯)、imazamethapyr、imazamox、
imazapic、灭草烟、灭草喹、咪草烟、咪唑黄隆、碘磺隆(甲酯, 钠盐)、
碘苯腈、异丙乐灵、异丙隆、异噁隆、异噁酰草胺、isoxachlortole、
isoxaflutole、噁草醚、乳氟禾草灵、环草定、利谷隆、2甲4氯、2
20 甲4氯丙酸、苯噻酰草胺、mesotrione、苯嗪草酮、吡唑草胺、甲基
苯噻隆、吡喃隆、秀谷隆、(α-)异丙甲草胺、磺草唑胺、甲氧隆、嗪
草酮、甲黄隆(甲酯)、草达灭、绿谷隆、蔡丙胺、蔡氧丙草胺、草不
隆、烟嘧黄隆、哒草伏、坪草丹、安磺乐灵、oxadiargyl、噁草酮、
oxasulfuron、oxaziclomefone、乙氧氟草醚、百草枯、壬酸、二甲戊
25 灵、pendralin、pentoxazone、甜菜宁、哌草磷、丙草胺、氟嘧黄隆(甲
酯)、扑草净、毒草胺、敌稗、喔草酯、异丙草胺、戊炔草胺、苄草丹、
氟磺隆、pyraflufen(-ethyl)、吡唑特、吡嘧黄隆(乙酯)、苄草唑、
pyribenzoxim、稗草丹、哒草特、pyriminobac(-methyl)、嘧草硫醚、
二氯喹啉酸、喹草酸、灭藻酮、喹禾灵(乙酯)、喹禾灵(四氢糠酯)、
30 碲嘧黄隆、稀禾定、西玛津、西草净、sulcitrione、甲磺草胺、嘧黄
隆(甲酯)、草硫磷、甲嘧磺隆、牧草胺、特丁噻草隆、tepraloxymid、
特丁津、特丁净、噻吩草胺、噻呋酰胺、噻唑烟酸、thidiazimin、噻
黄隆(甲酯)、杀草丹、仲草丹、肟草酮、野燕畏、酰苯黄隆、苯黄隆(甲
酯)、绿草定、灭草环、氟乐灵和氟胺黄隆。

5 也可以是与其它已知活性化合物如杀真菌剂、杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、驱鸟剂、植物养料和土壤结构改良剂一起的混合物。

活性化合物可以以其本身、以其制剂或由之经进一步稀释而制备的使用形式使用，如直接可用溶液、悬浮液、乳液、粉剂、膏剂和颗粒剂。它们以常规方法使用，例如浇泼、喷雾、弥雾或撒施等等。

10 本发明活性化合物可以在植物萌发前或后施用。它们也可以在播种前掺入土壤中。

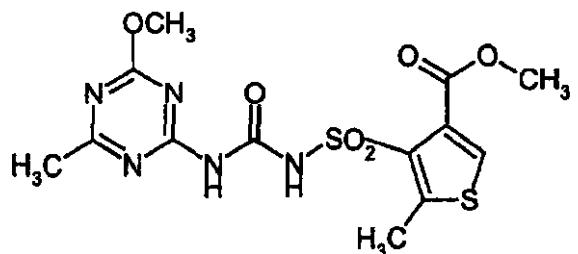
所用的活性化合物的量可以在相当宽的范围内变化。用量基本上取决于所需的效果。通常，使用量在每公顷土表面积用 1 克至 10 千克之间，优选每公顷 5 克至 5 千克。

15 本发明活性化合物的制备和使用可以参见下列实施例。

制备实施例：

实施例 1

15

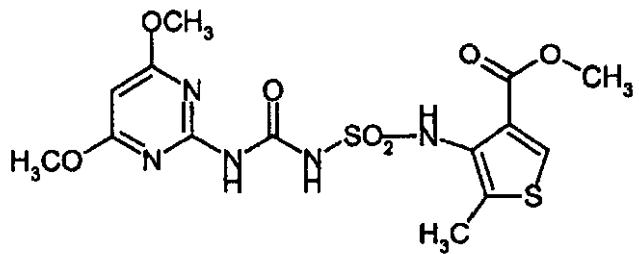


(方法(b))

将 0.75g (2.9mmol) 2-苯氧基羰基氨基-4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪溶解在 40ml 乙腈中，依次与 0.75g (3.2mmol) 2-甲基-3-氯磺酰基噻吩-4-羧酸乙酯和 0.49g (3.2mmol) 二氮杂双环十一烯 (DBU) 混合。将反应混合物在室温 (大约 20℃) 下搅拌 12 小时，然后在水泵真空下浓缩。将残留物吸收在二氯甲烷中，混合物用 2N 盐酸和水洗涤，用硫酸镁干燥，过滤。在水泵真空下浓缩滤液，残留物用乙醚消化，吸滤出产生的结晶产物。

25 由此给出 0.60g (理论值的 52%) N-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-N'-(4-甲氧基羰基-2-甲基-噻吩-3-基磺酰基)-脲，熔点 195 ℃。

实施例 2



(方法(d))

5 将 1.05g (7.5mmol) 氯磺酰基异氰酸酯先加入到 75ml 二氯甲烷中。冷却至-10℃后，搅拌下向该混合物中滴加 1.16g (7.5mmol) 2-氨基-4,6-二甲氧基-嘧啶在 30ml 二氯甲烷中的溶液，将该混合物在-10℃下搅拌 30 分钟。在 0℃下，然后滴加 1.28g (7.5mmol) 3-氨基-2-甲基噻吩-4-羧酸甲酯和 0.75g (7.5mmol) 三乙胺在 50ml 二氯甲烷中的溶液。将反应混合物在室温(大约 20℃)下搅拌 12 小时。然后加入 100ml 水和 100ml 2N 盐酸，分离有机相，用 50ml 水洗涤，用硫酸镁干燥，过滤。在水泵真空下浓缩滤液，残留物用乙醇结晶。

由此给出 2.1g (理论值的 66%) N-(4,6-二甲氧基-嘧啶-2-基)-N'-(4-甲氧基羧基-2-甲基-噻吩-3-基氨基磺酰基)-脲，熔点 174℃。

15 类似于实施例 1 和 2，并根据本发明制备方法的一般描述，也可以制备出例如列于下文表 1 中的通式(I)化合物。

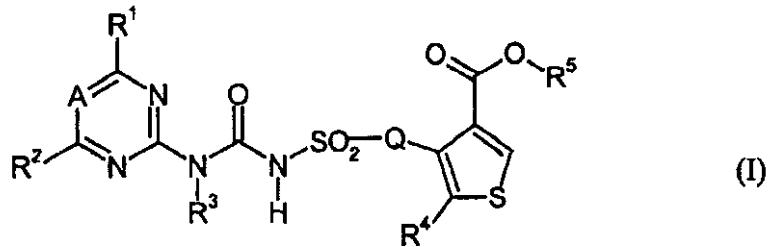
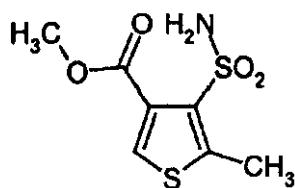


表 1: 通式(I)化合物的实例

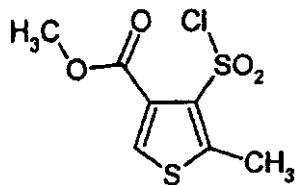
实施例号	A	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	熔点(°C)
3	CH	NH	OCH ₃	OCH ₃	H	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	140
4	CH	NH	OCH ₃	OCH ₃	H	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	154
5	CH	NH	OCH ₃	OCH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	195
6	CH	-	OCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	194

式(V)起始原料

5 实施例(V-1)



步骤 1



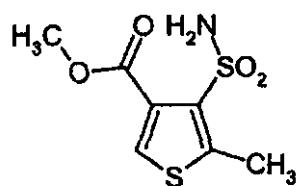
10

在 0-5°C, 将 19.9g (0.29mol) 亚硝酸钠在 60ml 水中的溶液在搅拌下滴加到 42.7g (0.25mol) 3-氨基-2-甲基噻吩-4-羧酸甲酯在 75ml 10% 的盐酸水溶液中的溶液中. 将反应混合物在 0-5°C 下搅拌 60 分钟. 随后用氨基碳酸破坏掉过量的亚硝酸盐. 在 0-5°C, 然后将混合物在搅拌下滴加到 35g (0.55mol) 二氧化硫在 300ml 二氯甲烷中的溶液中. 加入 1.5g 氯化铜(I)和 1.5g 十二烷基三甲基溴化铵后, 将反应混合物在 40°C 搅拌 60 分钟, 然后在 20°C 搅拌 12 小时. 然后加入 18ml 35% 的

盐酸水溶液，将混合物在 20℃ 搅拌 4 小时，分相。水相用二氯甲烷再萃取，合并的有机相用水洗涤，用硫酸镁干燥，过滤。在水泵真空下浓缩滤液，残留物用己烷结晶。

由此给出 51.7g (理论值的 81%) 的 4-甲氧基羰基-2-甲基噻吩-3-磺酰氯。

步骤 2



10 将 45g (177mmol) 4-甲氧基羰基-2-甲基噻吩-3-磺酰氯、34g (354mmol) 碳酸铵和 400ml 二氯甲烷的混合物在室温 (大约 20℃) 搅拌 12 小时。将混合物过滤，在水泵真空下从滤液中蒸掉溶剂。残留物用乙醚消化，吸滤出结晶产物。

15 由此给出 21.5g (理论值的 52%) 的 4-甲氧基羰基-2-甲基噻吩-3-磺酰胺。

应用实施例

实施例 A

20 芽前试验

溶剂： 5 份重量丙酮

乳化剂： 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂时，将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂混合，将所述量的乳化剂加入，并用水将此乳油稀释至所需浓度。

将试验植物的种子播入通常的土壤中，约 24 小时后，土壤用活性化合物制剂浇水，在每单位面积上施用特定量的活性成分。选择喷雾液的浓度，使所需的活性化合物的特定量以 1000 升水/公顷的喷雾量

施用。

三周后，将植物的损害程度与未处理对照的发育相比较，目测定出损害%。

数值的含义如下：

5 0% = 无作用 (与未处理相同)

100% = 完全破坏

在此试验中，例如，制备实施例 1、2、3、4、5 和 6 化合物对杂草显示出非常强的活性，并且它们中的一些被作物如棉花、玉米和大豆很好地耐受。

表 A1: 芽前试验/温室

下列制备实施例编号的活性化合物	施用率 (g, ai/ha)	棉花	看麦娘属	蕓属	藜属	堇菜属
	(6)	15	0	80	90	90
					100	

表 A2: 芽前试验/温室

下列制备实施例编号的活性化合物	施用率 (g, ai/ha)	玉米	莎草属	藜属	母菊属	堇菜属
	(5)	125	20	95	95	100
					95	

表 A3: 芽前试验/温室

下列制备实施例编号的活性化合物	施用率 (g, ai/ha)	大豆	母菊属	繁缕属	姜姜纳属	堇菜属
(1)	4	10	95	95	95	100

表 A4: 芽前试验/温室

下列制备实施例编号的活性化合物	施用率 (g, ai/ha)	看麦娘属	苘麻属	蕓属	芥属
(3)	250	70	80	90	90

表 A5: 芽前试验/温室

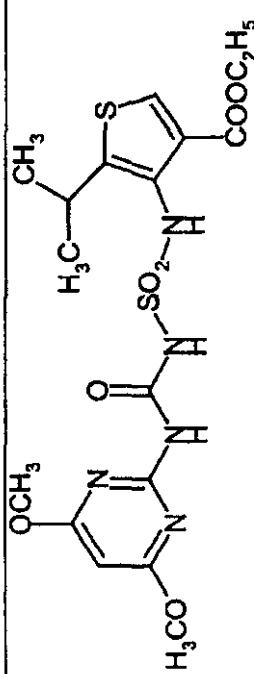
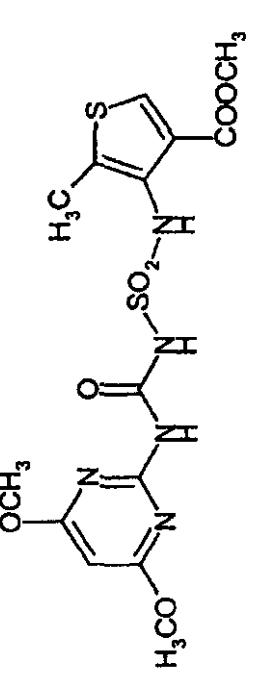
下列制备实施例编号的活性化合物	施用率 (g, ai/ha)	看麦娘属	莎草属	苘麻属	菟属	芥属
	(4)					
	250	100	90	95	90	90

表 A6: 芽前试验/温室

下列制备实施例编号的活性化合物	施用率 (g, ai/ha)	玉米	莎草属	苘麻属	菟属	芥属
	(2)	250	20	95	90	95
						95

实施例 B

芽后试验

溶剂: 5 份重量丙酮

乳化剂: 1 份重量的烷芳基聚乙二醇醚

5 制备适合的活性化合物制剂时, 将 1 份重量的活性化合物与所述量的溶剂混合, 将所述量的乳化剂加入, 并用水将此乳油稀释至所需浓度。

10 向株高 5-15 厘米的试验植物按单位面积喷雾施用一定量的所需活性化合物制剂。选择喷雾液的浓度, 使所需化合物的特定量以 1,000 升水/公顷的量施用。

三周后, 将植物的损害程度与未处理对照相比较, 定出损害%。

数值的含义如下:

0% = 无作用 (与未处理相同)

100% = 完全破坏

15 在此试验中, 制备实施例 1、2、5 和 6 化合物对杂草显示出非常强的活性, 并且它们中的一些被作物如大麦和小麦很好地耐受。

表 B1: 芽后试验/温室

下列制备实施例编号的活性化合物	施用率 (g, ai/ha)	看麦娘属	稗属	毒麦属	苘麻属	繁缕属	麦类属	薯蓣属
	(1)	15	100	100	100	100	100	100

表 B2: 芽后试验/温室

下列制备实施例编号的活性化合物	施用率 (g, ai/ha)	大麦	看麦娘属	苘麻属	麦类属	薯蓣属
	(6)	4	20	90	100	100
						95

表 B3: 芽后试验/温室

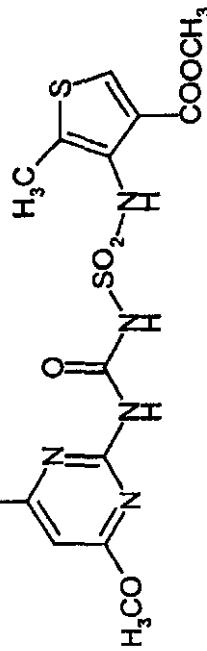
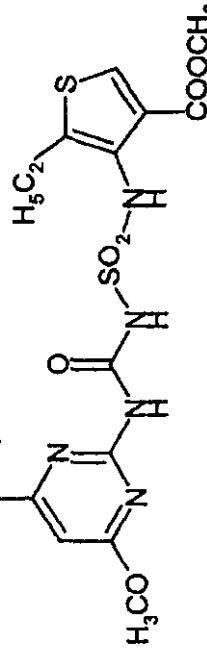
下列制备实施例编号的活性化合物	施用率 (g, ai/ha)	小麦 竟属	母菊属	姜黄属 纳属	苍耳属
					
(2)	125	0	100	100	95

表 B4: 芽后试验/温室

下列制备实施例编号的活性化合物	施用率 (g, ai/ha)	小麦 竟属	狗尾草属	藜属	番薯属	母菊属
						
(5)	125	20	90	100	100	100