(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes

ISSN 0433-6461

202 378

Int.Cl.3

3(51) A 01 N 47/36

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

AP A 01 N/ 2383 481 P3111451.2 (21)

14.09.83 DE

siehe (73)
WILLMS, LOTHAR, DR.; MILDENBERGER, HILMAR, DR.; GUENTHER, DIETER, DR.; BAUER, KLAUS, DR.; DE;
BUERSTELL, HELMUT, DR.; BIERINGER, HERMANN, DR.; DE;
HOECHST AG, FRANKFURT, DE
IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 60470/11/37 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(73) (74)

(54)HERBIZIDE UND WACHSTUMSREGULIERENDE MITTEL

(57) Heterocyclisch substituierte (Halogen)Alkyl- und -Alkoxysulfonylharnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in der Landwirtschaft Verbindungen der Formel, worin R2 einen gegebenenfalls mit Halogen substituierten und/oder durch Sauerstoff unterbrochenen aliphatischen Rest, R2 und R3 H oder Alkyl, X Sauerstoff oder Schwefel, in 0 oder 1 und R4 einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Sechsring mit 2-3 N-Atomen bedeuten, sind wirksame Herbizide und Wachstumsregulatoren. Formei

238348 1 -1-

Berlin, den 11.8.1982 AP C 07 D/238 348/1 (60 470/11)

Herbizide und wachstumsregulierende Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft herbizide und wachstumsregulierende Mittel für die Anwendung in der Landwirtschaft.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß heterocyclisch substituierte Phenylsulfonylharnstoffe, wie z. B. N-(4-Chlor-6-i-propylamino-1,3,5-triazin-2-yl)-N-i-propyl-N'-(4-chlorphenylsulfonyl)-harnstoff, herbizide oder pflanzenwuchsregulierende Eigenschaften aufweisen (vgl. NL-PS 121 788, DE-OS 27 15 786, EP 1 485, EP 1 514, EP 1 515, EP 4 163, EP 7 687, EP 9 419, EP 10 560).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Mittel mit ausgezeichneter herbizider Wirkung zur selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen sowie guter wachstumsregulierenden Eigenschaften.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als Wirkstoff für die neuen herbiziden und wachstumsregulierenden Mittel geeignet sind. 238348 1 -1a-

11.8.1982 AP C 07 D/238 348/1 (60 470/11)

Es wurde nun gefunden, daß auch heterocyclisch substituierte (Halogen)Alkyl- bzw. Alkoxysulfonylharnstoffe als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren geeignet sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach Verbindungen der Formel I

$$R_{1}-(0)_{m}-so_{2}-N-\ddot{c}-N-R_{4}$$
 (I),

worin

R₁ einen gegebenenfalls durch bis zu 6 Halogenatome substituierten gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Rest mit bis zu 10 C-Atomen, der ggf. durch Sauerstoff unterbrochen sein kann;

 R_2 , R_3 H oder (C_1-C_4) -Alkyl;

- X 0 oder S;
- m 0 oder 1;
- einen 2-3 Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Sechsring, der ggf. 1-3fach durch Halogen, NO₂, CN, CHO, (C₁-C₄)-Alkylamino, (C₁-C₄)-Dialkylamino, einen (gegebenenfälls durch Halogen, (C₁-C₃)-Alkoxy,

 (C_1-C_3) -Alkylthio, (C_1-C_3) -Alkylamino, (C_1-C_3) -Dialkylamino oder (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl substituierten) (C_1-C_4) -Alkylrest, einen (gegebenenfalls durch Halogen oder (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl substituierten) (C_1-C_4) -Alkoxy- oder (C_1-C_4) -Alkylthiorest oder (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl substituiert ist,

bedeuten, sowie, falls R₂ Wasserstoff bedeutet, deren physiologisch verträgliche Salze mit Basen.

10 Unter "aliphatischen Resten" in R₁-Stellung sind Alkylreste, Alkenylreste mit einfacher oder konjugierter Doppelbindung oder Alkinylreste zu verstehen. "Halogen" bedeutet
bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom. Reste mit mindestens
3 C-Atomen zeichnen sich durch besonders starke herbizide
15 Wirkung aus.

Als Beispiele für erfindungsgemäße heterocyclisch substituierte Sulfonylharnstoffe der Formel I seien die folgenden genannt:

20

N-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-N'-(2,2,2-trichlor-eth-1-oxysulfonyl)-harnstoff;

N-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(2,2,2-tri-1)

25 fluoreth-1-oxysulfonyl)-harnstoff;

N-(2,6-Dimethyl-5-chlor-pyrimidin-4-yl)-N'-(methoxysulfo-nyl)-harnstoff;

N-(4-Methyl-5-ethoxycarbonyl-pyrimidin-2-yl)-N'-(isobutyl-oxysulfonyl)-harnstoff;

N-(4-Methoxy-6-methylthio-pyrimidin-2-yl)-N'-(2-chloreth-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;

N-(4,6-Dichlor-pyrimidin-2-yl)-N'-(2-chloreth-1-yl-sulfo-nyl)-harnstoff;

N-(4-Methyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(1,2-yl)

35 dichlor-n-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
N-(4-Methyl-6-dimethylamino-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(1,2-dichlor-n-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;

Ċ

```
N-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(1-methyl-2-yl)
    chlor-n-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
    N-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-N'-(2-chlor-3-methoxy-
    n-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
 5 N-(5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-N'-(1,2,2-trichlor-eth-
    1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
    N-(4,6-Dimethoxy-5-chlor-pyrimidin-2-y1)-N'-(2-chlor-n-
    but-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
   N-(4,6-Dimethyl-5-nitro-pyrimidin-2-yl)-N'-(2,4,6,6-tetra-...)
10 chlor-n-hex-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
    N-(4,5-Dimethyl-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)-N'-(2-chlor-n-
    hex-1-yl-sulfonyl) harnstoff;
    N-(4-Methyl-6-diethylamino-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(vinyl-1)
    sulfonyl) -harnstoff;
15 N-(4,6-Dimethyl-5-brom-pyrimidin-2-yl)-N'-(prop-1-en-1-yl-
    sulfonyl)-harnstoff;
    N-(4-Methyl-5-nitro-6-chlor-pyrimidin-2-yl)-N'-(3-chlor-
   prop-1-en-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
   N-(4-Methyl-6-ethoxymethyl-pyrimidin-2-yl)-N'-(4,4-dichlor-
20 but-1-en-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
   N-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-N-methyl-N'-(2-chlor-.
   vinylsulfonyl)-harnstoff;
   N-(4,6-Diethyl-pyrimidin-2-yl)-N'-(prop-1-en-1-yl-sulfonyl)-
   harnstoff, -Natriumsalz;
25 N-(Pyrimidin-2-yl)-N'-(prop-1-en-1-yl-sulfonyl)-thioharn-
    stoff;
   N-(4-Chlor-6-isopropylamino-1,3,5-triazin-2-yl)-N-iso-
   propyl-N'-(prop-1-en-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
   N-(5,6-Dimethoxy-1,2,4-triazin-3-yl)-N'-(n-prop-1-oxy-1,2,4-triazin-3-yl)
30 sulfonyl)-harnstoff;
   N-(4,6-Dimethoxy-5-fluor-pyrimidin-2-yl)-N'-(n-heptyl-1-
   oxysulfonyl)-harnstoff;
   N-(4,6-Dimethyl-5-jod-pyrimidin-2-yl)-N'-(2-methoxy-
   ethoxysulfonyl)-harnstoff;
35 N-(4,6-Dichlor-5-(2-chlorethyl)-pyrimidin-2-yl)-N'-(1,3-
    dichlor-isopropyl-2-oxysulfonyl)-harnstoff;
```

```
N-(4-Methoxy-5-nitro-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-N'-
    (1,1,1,3,3,3-hexachlor-isopropyl-2-oxysulfonyl)-harnstoff;
    N-(4-Trifluormethyl-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-N'-(2,2-di-
    chlor-ethyl-sulfonyl)-harnstoff;
 5 N-(4,5-Dimethyl-6-methoxyethoxy-pyrimidin-2-yl)-N'-
    (1,2-dichlor-ethyl-sulfonyl)-harnstoff;
    N-(4-Methoxymethyl-5-methyl-6-ethoxy-pyrimidin-2-yl)-N'-
    (2,3-dichlor-n-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
    N-(4-(1-Ethoxycarbonyl-ethoxy)-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-
10 N'-(1,2-dibrom-n-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
    N-(4-(Methoxycarbonyl-methoxy)-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-
    N'-(2-chlor-n-pent-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
    N-(4,6-Diethylmercapto-pyrimidin-2-yl)-N'-(2-chlor-2-tri-
    fluormethyl-eth-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
15 N-(4-Methyl-6-(2-bromethoxy)-pyrimidin-2-yl)-N'-(2,3,4-
    trichlor-n-but-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
    N-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(3-chlor-2-yl)
    chlormethyl-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
   N-(4,6-Dimethylmercapto-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(2-chlor-1,3,5-triazin-2-yl)
20 2-chlormethyl-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
   sulfonyl)-harnstoff;
   N-(4-Methoxy-5-n-butyl-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-N'-(3-chlor-
   n-but-1-en-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
25 N-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(1-methyl-2,3-
   dichlor-n-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
   N-(2,6-Dimethyl-pyrimidin-4-yl)-N'-(2-chlor-3-brom-n-but-1)
    1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
   N-(5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin-2-yl)-N'-(1-methyl-n-prop-1-yl)
30 en-1-yl-sulfonyl)-harnstoff;
   N-(5-Chlor-pyrimidin-2-yl)-N'-(2-chlor-2,4-dibrom-n-but-
   1-yl-sulfonyl)-harnstoff.
```

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich aus an sich bekannten bzw. nach bekannten Verfahren hergestellten Ausgangsmaterialien synthetisieren. Die Herstellungsverfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Verbindungen der Formel

$$R_1 - (0)_m - SO_2 - N = C = 0$$
 (II),

5 oder $x_1 - (0)_m - so_2 - N_1 - C_1$ (III)

mit Verbindungen der Formel

10

$$\frac{HN - R_4}{R_3}$$
 (IV)

oder

15 b) Verbindungen der Formel

$$R_1 - (0)_m - SO_2 - NH (V)$$

20 mit Verbindungen der Formel

$$S = C = N - R_4$$
 (VI)

oder

25

umsetzt, wobei in Formel VII R_3 für (C_1-C_4) -Alkyl steht, 30 und gewünschtenfalls die erhaltenen Verbindungen der Formel I durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, Anlagerung von Halogen an vorhandene Mehrfachbindungen, Alkylierung in R_2 -Position oder Salzbildung in andere Verbindungen der Formel I überführt.

35

Zu a) Die Umsetzung der Verbindungen II bzw. III und IV erfolgt vorzugsweise in inerten aprotischen Lösungs-

5

10

mitteln wie z.B. Acetonitril, Dichlormethan, Toluol, Tetrahydrofuran oder Dioxan bei Temperaturen zwischen 0°C und der Siedetemperatur des Lösungsmitteln. Bei Anwendung von Ausgangsstoffen der Formel III arbeitet man in Gegenwart eines Säureakzeptors wie z.B. Kaliumcarbonat, Pyridin oder Triethylamin.

- Zu b) Bei der Umsetzung der Verbindungen V mit VI bzw. VII arbeitet man gleichfalls vorzugsweise in den oben genannten inerten Lösungsmitteln unter Zusatz basischer Verbindungen, wie z.B. Kaliumcarbonat, Pyridin oder Triethylamin bei Temperaturen zwischen 0°C und der Siedetemperatur des Lösungsmittels.
- Die nachträgliche Abspaltung von Halogenwasserstoff (HCl, HBr) aus halogenhaltigen Resten R₁ erfolgt in bekannter Weise, z.B. mit Alkalialkoholat, alkoholischer Natronoder Kalilauge, Triethylamin oder anderen säureabspaltenden Mitteln, ggf. in Gegenwart eines weiteren inerten Lösungsoder Verdünnungsmittels (z.B. Toluol) bei Temperaturen zwischen Raum- und Siedetemperatur.

An vorhandene oder nachträglich gebildete Mehrfachbindungen in R₁-Position kann man Halogen (Cl₂, Br₂) oder Halogenwasserstoff in gleichfalls bekannter Weise anlagern und so ggf. zu neuen Verbindungen der Formel I gelangen. Die Bromierung bzw. Chlorierung wird in inerten organischen Lösungsmitteln wie z.B. Dichlormethan oder Chloroform unter Belichtung - beispielsweise mit ultraviolettem Licht - oder in Gegenwart von radikalisch zerfallenden Verbindungen - z.B. Azodiisobutyronitril - bei Temperaturen zwischen 0°C und der Siedetemperatur des Lösungsmittels durchgeführt. Die Anlagerung von Halogenwasserstoff gelingt in Gegenwart inerter Lösungsmittel (z.B. Toluol) mittels gasförmigem

35 HCl oder HBr bei niedrigen Temperaturen, ggf. in Gegenwart eines Peroxidkatalysators.

Zur nachträglichen Alkylierung in R₂-Stellung arbeitet man vorzugsweise in inerten aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. Dioxan oder Dimethylformamid unter Zusatz einer anorganischen Base, z.B. Natriumhydrid oder Kaliumcarbonat, bei Temperaturen von 20°C bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels. Als Alkylierungsmittel werden z.B. Dimethylsulfat, Methyljodid oder Ethylbromid eingesetzt.

Verbindungen der Formel I, in denen R₂ Wasserstoff bedeutet, können Salze bilden, bei denen H durch ein für die
Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt ist. Diese Salze
sind im allgemeinen Metall-, Ammonium- oder organische
Aminsalze und werden vorzugsweise in inerten Lösungsmitteln
wie z.B. Wasser, Methanol oder Aceton bei Temperaturen von
15 20 - 100°C hergestellt. Geeignete Basen zur Herstellung
der erfindungsgemäßen Salze sind z.B. Kaliumcarbonat,
Ammoniak oder Ethanolamin.

Die Ausgangsstoffe der Formel IV sind bekannt oder lassen
20 sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen, z.B.
durch Zyklisierung entsprechender Guanidinderivate mit entsprechend substituierten 1,3-Diketonen (vgl. z.B. "The
Chemistry of Heterocyclic compounds", Vol. XVI (1962) und
Supplement I (1970)) oder durch Derivatisierung von Cyanur25 chlorid (vgl. z.B. "The Chemistry of Heterocyclic Compounds",
L. Rapoport: "s-Triazines and Derivatives" (1959)).

Die Sulfonylisocyanate der Formel II sind ebenfalls zum großen Teil bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren in einfacher Weise herstellen (vgl. DE-AS 1 211 165, DE-AS 1 226 565, DE-AS 1 230 016, DE-AS 1 568 640 sowie Chem. Ber. 105, 2791, 2800 (1972)).

Die Sulfonylcarbamoyl- bzw. -thiocarbamoylchloride der For35 mel III lassen sich nach üblichen Methoden aus den Alkalisalzen der entsprechenden Sulfonamide der Formel V, welche
aus der Literatur bekannt sind, durch Umsetzung mit Phosgen
oder Thiophosgen darstellen.

Die für die Umsetzungen nach b) benötigten Isothiocyanate der Formel VI sind bekannt oder nach bekannten Verfahren zugänglich (vgl. Tetrahedron 29, 691 (1973); Japan Kokai Sho-51-143686).

5.

Gleiches gilt für die heterocyclischen Carbamoylchloride und Thiocarbamoylchloride der Formel VII (vgl. z.B. DE-AS 1 149 718 und DE-AS 2 238 870).

- 10 Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel I, welche im aliphatischen Rest R₁ eines oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, liegen in enantiomeren oder diastereomeren Formen vor. Im allgemeinen werden die entsprechenden
 erfindungsgemäßen Verbindungen als Racemate oder als
- Diastereomerengemische erhalten. Falls erwünscht, können die üblichen Techniken zur Trennung dieser Gemische in die sterisch einheitlichen Bestandteile angewendet werden. Auch durch Verwendung von sterisch einheitlichen Ausgangsmaterialien ist eine Reindarstellung der genannten Verbindungen
- möglich. Werden z.B. Aminoheterocyclen der allgemeinen Formel IV mit threo- bzw. erythro-1,2-Dichlorpropyl-sulfonyl-isocyanat umgesetzt, so werden diesen entsprechende threo-bzw. erythro-1,2-Dichlorpropylsulfonylharnstoffe erhalten. Ferner können Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel I,
- 25 welche im aliphatischen Rest R₁ eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten, bei entsprechender olefinischer Substitution als E- oder als Z-Isomere vorkommen, deren Reindarstellung bzw. Trennung ebenfalls möglich ist. Werden z.B. ungesättigte Sulfonylisocyanate der allgemeinen For-
- 30 mel II als E- oder als Z-Isomere eingesetzt, so werden die ungesättigten Sulfonylharnstoffe der Formel I in sterisch einheitlicher Form geliefert.
- Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eine ausgezeich35 nete herbizide Wirkung und in wichtigen Großkulturen eine sehr gute Selektivität und eignen sich daher zur selektiven Bekämpfung zahlreicher zweikeimblättriger und grasartiger

annueller und perennierender Unkräuter in landwirtschaftlich bedeutenden Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis und Mais, Zuckerrüben, Soja und Baumwolle im Vorsaat-, Vorauflauf- und Nachauflaufverfahren.

5

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen der Unkrautpflanzen im Vorsaat- oder Vorauflaufverfahren auf die Erdoberfläche appliziert, so wird das Auflaufen der Keimlinge nicht verhindert. Die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach einigen Wochen vollkommen ab. Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt werden kann.

20

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Substanzen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten
Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und
Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie
sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne daß sie dabei die
Pflanzen abtöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums
spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große
Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch herbizide bzw.

wachstumsregulierende Mittel, die gekennzeichnet sind durch

15 einen Behalt an einer Verbindung der Formel I in Kombination

mit üblichen Formulierungshilfsmitteln und Inertstoffen

sowie deren Verwendung im landwirtschaftlichen Bereich.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der 20 Formel I im allgemeinen zu 2 - 95 Gew.-%. Sie können als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel oder Granulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

25 Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungsmittel oder Inertstoff noch Netzmittel z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenyl-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstof35 fes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden
Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem
oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren kön-

nen beispielsweise verwandt werden:

Alkylarylsulfonsaure Kalziumsalze wie Ca-dodecylbenzosulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether,

- 5 Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Fettalkohol-Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitan-fettsäureester oder Polyoxethylen-sorbitester.
- 10 Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten, festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde.
- 15 Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von
- Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranalien üblichen Weise gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln hergestellt werden.

25

Bei herbiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den handelsüblichen Formulierungen verschieden sein.

- In Spritzpulvern variiert die Wirkstoffkonzentration z.B. zwischen etwa 10 % und 80 %, der Rest besteht aus den oben angegebenen Formulierungszusätzen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration gleichfalls etwa 10 % bis 80 % betragen. Staubförmige Formulierungen enthal-
- 35 ten etwa 2 20 %. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

238348 1 -11-

11.8.1982 AP C 07 D/238 348/1 (60 470/11)

Zur Anwendung als Herbizide werden die handelsüblichen Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern und emulgierbaren Konzentraten mittels Wasser, Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, u. a. varliert die erforderliche Aufwandmenge. Sie beträgt im allgemeinen zwischen 0,01 und 10 kg/ha, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5,0 kg/ha Wirkstoff.

Für einige Anwendungsgebiete kann es zweckmäßig sein, die neuen Herbizide mit einem oder mehreren Herbiziden gemeinsam anzuwenden, z. B. als "Tankmischung" oder in Form einer Fertigformulierung, um weitere vorteilhafte Wirkungen zu erzielen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können mit anderen Herbiziden. Insektiziden und Fungiziden kombiniert werden.

Zur Anwendung als Wachstumsregulatoren eignen sich Konzentrationen zwischen 0,01 und 1,25 kg/ha. Bevorzugt verwendet man wäßrige Dispersionen von Spritzpulvern oder Verdünnungen von emulgierbaren Konzentraten. Die Anwendung erfolgt im Nachauflauf. Bevorzugte Kulturen sind Mais und Tabak.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

238348 1

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5 N-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(2,2,2-trichlor-eth-1-oxysulfonyl)-harnstoff

14.0 g(0,1 mol) 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin werden in 250 ml Dichlormethan suspendiert und bei 0 bis 5°C tropfenweise mit einer Lösung von 25,5 g (0,1 mol) 2,2,2-Trichlor-eth-1-oxy-sulfonylisocycanat in 100 ml Dichlormethan versetzt. Man rührt 18 Stunden bei Raumtemperatur nach kühlt das Reaktionsgemisch auf 0°C und versetzt mit n-Hexan. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abgesaugt und aus abs. Ethanol umkristallisiert. Man erhält 35,3 g (89,4 % d.Th.) an N-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(2,2,2-trichlor-eth-1-oxy-sulfonyl)-harnstoff vom Schmelz-punkt 128°C.

20

Beispiel 2

N-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(2-chlor-n-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff

15,6 g (0,1 mol) 2-Amino-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin werden in 150 ml Dichlormethan suspendiert und bei 0 °C unter Rühren mit einer Lösung von 19,5 g (0,106 mol) 2-Chlor-n-prop-1-yl-sulfonylisocyanat in 100 ml Dichlormethan versetzt. Man rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur nach, kühlt auf 0 °C und versetzt mit 300 ml n-Hexan. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird

abgesaugt, mit n-Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhält 30,7 g (90,5 % d.Th.) an N-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-N'-(2-chlor-n-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 139-41 °C.

5

Beispiel 3

10 $\underline{N-(4,6-Dimethyl-5-chlor-pyrimidin-2-yl)-N'-(1,2-dichlor-n-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff}$

15.3 g (0,05 mol) N-(4,6-Dimethyl-5-chlorpyrimidin-2-yl)-N'-(n-prop-1-en-1-yl-sulfonyl)-harnstoff (vgl. Beispiel 23)

- werden in 300 ml Dichlormethan suspendiert und unter UV-Bestrahlung 30 min chloriert. Man saugt das ausgefallene Reaktionsprodukt ab und wäscht mit n-Hexan. Nach Umkristallisieren aus Chloroform erhält man 14,6 g (78 % d.Th.) an N-(4,6-Dimethyl-5-chlor-
- pyrimidin-2-yl)-N'-(1,2-dichlor-n-prop-1-yl-sulfonyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 161 2 °C.

25 Beispiel 4

N-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'-(vinylsulfonyl)-harnstoff

14,6 g (0,05 mol) N-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'(2-chlor-eth-1-yl-sulfonyl)-harnstoff (vgl. Beispiel 12)
werden in 150 ml Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur

238348 1 - 14 -

mit 4 g (0,1 Mol) Natriumhydroxid-gelöst in 10 ml Wasser- versetzt. Anschließend wird das Reaktions-gemisch 4 Stunden auf 40 °C erwärmt, im Vakuum eingeengt und in 150 ml Wasser aufgenommen. Nach dem Ansäuern mit 2 n HCl (pH 5) wird mit Essigester extrahiert, anschließend werden die Extrakte getrocknet und eingeengt. Nach Zugabe von n-Hexan erhält man 8,9 g (69,5 % d.Th.) an N-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N'-(vinylsulfonyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 131-3°C.

Tabelle 1

$$\begin{array}{c} & & & & & & \\ & & & & \\ R_1 - (0)_m - SO_2 - N - C - N - R_4 \\ & & & R_2 \end{array}$$

Bei- spiel Mr.	D ₁	m	R ₂	D ₃	<u>₽.</u> ○CH ₃	Schmp. ZC_7
5	CCl ₃ CH ₂ -	1	H	Н	CH ²	155-60
б	CF ₃ CH ₂ -	1	Н	H	$\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{AD} \\ \text{N} \\ \text{OCH}^2 \end{array}$	128-33
7	CF ₃ CH ₂ -	1	H	H	$\stackrel{\text{CH}^2}{\underset{\text{N}}{\longrightarrow}}$	120-30
8	CH ₂ Cl CH- CH ₂ Cl	1	H	Н	$\begin{array}{c c} & & \text{OCH}_3 \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ $	132-6
9	CH ₂ Cl CH- CH ₂ Cl	1	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{OCH}^2 \end{array}$	127-133
10	CCl3 CH-	. 1	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{OCH}^2 \end{array}$	143-6
11	CH ₃ CH-	1	H	H	$ \begin{array}{c c} CH^2 \\ \downarrow O \\ N \longrightarrow CH^2 \end{array} $	

Bei- spiel Nr.	P.1	m	. 2 2	: 3	। ऱ् ₄	Schmp.
12.	CH ₂ =CH-CH ₂ -	1	H	H	OCH3	80–2
13	CHCl ₂ CH-	1	Ħ	Щ	CH3	
14	CH ₃ CH-CH ₂ -CH ₃	. 1	::1	Ħ.	CH ²	140-3
15	CH ² CH ²	1	T.	H	CH^2	
16	CH ₃ CCl ₃ -C- CH ₃	1	H	Ħ	CH ²	
17	CF ₃ CH-	1	H	H	CH ² CCH ²	
18	BrCH ₂ CHBrCH ₂	1	H	H	CH ₂	
19	ClCH ₂ CH ₂ -	0	H	H	CH ₃	95–6

Bei- spiel Nr.	R_1	E.	R ₂	P. 3	P. ₄	Schmp.
20	C1CH ₂ CH ₂ -	0	'n	н	N ← CH²	159-60
21	ClCH ₂ CH ₂ -	0	Н	H	CH ² N O CCH ²	170
22	ClCH ₂ CH ₂ -	0	Н	H	$\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{O} \\ \text{CH}^2 \end{array}$	165-7
23	Cl ₂ CHCH ₂ -	0	<u>H</u>	H	CH ₃	142-3
24	Cl ₂ CHCH ₂ -	0	H	H	CH ² OCH ²	133-5
25	C1CH ₂ CHC1-	0	Н	H	CH ²	110-2
26	BrCH ₂ CHBr-	0	H	Н	CH ²	

238348 1 - 18 -

Bei- spiel Mr.	P ₁	E1.	R ₂	P ₃	D.	Schmp.
27	CH ₂ =CH-	0	н	Н	CH ²	147 - 50
28	CH ₂ =CH-	0	Н	Н	$\langle \overset{\text{ii}}{\bigcirc} \rangle$	183-5
29	C1CH=CH-	0	Н	H	CH ² OCH ²	
30	CH ₂ =C- Br	0	H	Н	CH ² CH ² CH ²	
31	CH ₃ CHCH ₂ -	0	Н	Н.	CH3	116-8
32	сн ₃ -снсн ₂ - с1	0	H	Н	CH ²	165-7
33	CH ₃ CHCH ₂ -	0	Н	Н	CH ²	137-42

238348 1

Bei- spiel	R ₁	m	P ₋₂	ე გ	P. 4	Schmp.
34	CH3 CHCH2 -	0	H	Н	OCH ² N OCH ² OCH ²	165-7
35	CH ₃ CHCH ₂ -	. 0	H	<u>H</u> .	$0CH^{2}$ M OCH^{3} OCH^{3}	139-41
36	CH₃ CHCH₂ - C1	0	H	Н	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{CH}^2 \end{array}$	158-60
37	CH ₃ CHCH ₂ - Cl	0	H	Н	M COCC ²	89 ^H 5
38	CH3 CHCH2 - C1	0.	H	Н	$\begin{array}{c} \text{OCH}_{5} \\ \text{N} \\ \text{C}_{2} \text{H}_{5} \\ \text{OCH}_{3} \end{array}$	174-6
39	CH3 CHCH2 - Cl	0	H	H	$\begin{array}{c} \mathbb{N} \\ \mathbb{N} \\ \mathbb{N} \end{array}$	153-4
40	CH ₃ CHCH ₂ -	0	Ħ	H	CH ₃ N COOC ₂ F	I ₅ 149 – 52

Bei- spiel Mr.	P. 1	m .	P ₋₂	P, ₃	\mathbb{R}_4	Schmp.
41	CH ₃ CHCH ₂ - C1		H	H	CI CH ² N CH ²	a- 149
42	CH ₃ CH=CH-	0	Н	H	$\stackrel{\rm CH^2}{\stackrel{\sim}{\longrightarrow}} CH^2$	158-61
43	CH3 CH=CH-	0	Н	H	CH² CH²	154-8
44	CH ₃ CH=CH-	0.	Н	Н	$\stackrel{\text{CH}^2}{\stackrel{\text{OCH}^2}{\longrightarrow}}$	215-9
45	CH ₃ CH=CH-	0	Н	Н	CH ² CH ² CCH ²	172-3
46	CH ₃ CH=CH-	0	Н	Н	OCH ₃	202-3
47	CH₃ CH=CH-	0	Н	Н	OCH ₃	165-8

Bei- spiel Nr.	R_1	m	R ₂	P ₃	R_{d}	Schmp.
48	CH ₃ CH=CH-	0	H	Н	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	176-8
49	CH₃ CH=CH-	0	Н	Н	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{H}_3 \end{array}$	111
50	CH ₃ CH=CH -	0	H	Н	$\begin{array}{c c} & \text{OC}_2 \text{ H}_5 \\ \hline & \text{N} \\ & \text{CH}_3 \end{array}$	204-6
51.	CH ₃ CH=CH-	0 -	Н	Н	$\begin{array}{c c} & \text{OC}_3 \text{ H}_7 \\ \hline & \\ \text{N} & \\ & \text{CH}_3 \end{array}$	(n) 159-61
52	CH₃ CH=CH-	0	Н	H	OCH ₃ N N C ₂ H ₅	142 -4
53	CH ₃ CH=CH-	Ο	Н	Н	$\begin{array}{c c} & \text{OC}_2 \text{ H}_5 \\ \hline & \text{N} \\ \hline & \text{CH}_3 \end{array}$	154-7
54	CH ₃ CH=CH-	0	<u>H</u>	Н	OCH ₃ N N C ₃ H ₇ (114-6 iso)

238348 1 - 22 -

Bei- spiel Nr.	R ₁				m.	R ₂	<u>5</u> 3	D - 14	Schmp.
55	ch² chch-	(T.	HPE	0)	0	H	Ħ	CH ²	110-2
56	CT CT CH ² CHCH-	. (tī		0	H	H	CH ²	166-7
57	CT CT	(17)	Ċ	H	Н	CH ² CH ² OCH ³	130
58	çı çı cн² снсн−	(11	,	0	H	Н	OCH ₃	170-2
59	c1 c1 cH² cHCH−	(Ħ)	0	Н	H	OCH ₃	139-42
60	cıa chch	(ŧ\$)	0	Н	CH₃	OCH3	101-2
61	cr cr cH² CHCH-	(17)	0	H	Н	CH ₃	124-6

Bei- spiel Mr.	R ₁	·	m	Ræ	R ₃	D - 4	Schmp.
62	ch² chch-	(THREO)	O	H	H	$(CH_3)_2$ CH_3	141-3
63	CH3 CHCH-	(")	0	H	H	$\begin{array}{c} & \text{OC}_2\text{H}_5\\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_5 \end{array}$	98-102
64	chch- cici	(")	0	H	H	$ \begin{array}{c} C_3 H_7 (n) \\ \downarrow \\ N \\ OCH_3 \end{array} $	Harz
65	ch² chch-	(")	0	H	Н	$C_3 H_7$ (iso $C_3 H_7$)) Harz
66	ch² chch-	(")	, O	Н	H.	$\begin{array}{c} \text{OCH}_{3} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{N} \\ \end{array}$	50-3
67	αr cı cH² cHcH−	(n)	0	Ĥ	H	CH_3) 112-4
68	çırçı cH²cHcH−	(ERYTH PC)0	H	Н	CH3 CCH3	124-30

238348 1

Bei- spiel Nr.	R ₁	m	R ₂	R ₃	R ₄	Schmp.
69	C1CH2 CHCH2 - C1	. 0	ਸ	Н	CH ²	131-4
70	ClCH ₂ CHCH ₂ -	0	Н	Н	$\begin{array}{c} \stackrel{\text{IN}}{\longrightarrow} \text{N} \\ \stackrel{\text{CH}^2}{\longrightarrow} \text{CCH}^2 \end{array}$	128-30
71	ClCH2 CHCH2 -	0	Н	H	OCH ² OCH ² OCH ²	111-3
72	BrCH ₂ CHCH ₂ -	0	H	H	CH3	
73	ClCH ₂ C=C H	0	H	Н	OCH ₃	163-7
74	CH ₃ C=C Cl	0	H	H	OCH ₃ CH ₃	151-3
75	CH3 C=C C1	0	H .	H	CH3	95

Bei- spiel Nr.	R ₁	m	R ₂	R ₃	\mathbb{R}_4	Schmp.
76	CH ₃ C=C H C1	0	Ħ	Н	$\stackrel{\text{OCH}_3}{\longleftarrow}$	164-7
77	CH ₃ CHCH-	0	H	<u>н</u>	CH3	112-4
78	CH² CHCH-	0	Н	T.	OCH ₃	139-40
79	CH3 CHCH-	0	H	Н	OCH ₃	136-8
80	CH ₃ CHCH-	0	Н	Н	CH3	158-60
81	CH ₃ CHCH-	0	H	H	$\begin{array}{c c} & N(C_2H_5 \\ \hline & \\ N & \\ & CH_3 \end{array}$) ₂
82	CH ₃ CHCH-	0	H	Н	OC ₂ H ₅	99-102

Bei- spiel Mr.	D, 1	m	D ₂	D -`3	R_4	Schmp.
83	cicH² cHcH−	0	Н	Н	SCH ₃	116-20
84	CH₃ CHCH- Ċ1ĊH₃	0	H	Н	OCH ₅ N C ₂ H ₅	121-3
85	CH² CHCH-	. 0	H.	ñ	OC ₂ H ₅	116-8
86	CH3 CH2 CHCH2	-0	H	H	CH ₃	120-1
87	CH3 CH2 CHCH2	. - 0	H	Ħ	CH ²	Harz
88	CH ₃ CH ₃ -CCH ₂ - C1	0	Н	Н	CH ² OCH ²	Harz
89	CH ₃ CH ₃ - C-CH ₂ - C1	0	H	Н	CH³ CH³	Harz

Bei- spiel Nr.	R ₁	m	P ₂	D _. 3	Ð.	Schmp.
90	CH₃ CHCHCH₂ - ClCl	0	Ĥ	Н	CH3	Harz
91	CH3 CHCHCH2 - C1C1	0	Н	H	CH ²	Harz.
92	CH ₃ C1CH ₂ C-CH ₂ - C1	0	Ľ.	H	CH ³	164-6
93	CH ₃ C1CH ₂ CCH ₂ - C1	0	Н	Н	$\begin{array}{c c} & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ &$	131-4
94	CHCl ₂ CH ₂ CHCH ₂ -	0	Н	Н	CH ²	105
95	CHCl2CH2CHCH2- Cl	0	Н	Н	OCH_3 OCH_3 OCH_3	120
96	CHCl ₂ CH ₂ CHCH- Pr Br	0	H	Н	OCH ₃	Harz

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bei- spel Mr.		m	R_2	r. s	£c.	Schmp.
97	CHCl _s CH _s CHCH- Er Br	Ċ	Ħ	ц;	CH²	85 - 90
98	chch- cich2c1	0	H	Н	OCH ₃	Harz .
99	CH3 CHCH-	Ċ	H	Н	CH3	Harz
100	CHClBrCHBrCHBrCHB	C	Н	H	CH ₃	140-4
101	CHClBrCHBrCHBrCHB	О	Н	H.	CH ²	
102	CH ₃ OCH ₂ CHCH ₂ -	C	Н	Н	CH3	144-6
103	CH ₃ OCH ₂ CHCH ₂ -	С	Н	Н	CH3 OCH2	117-20

Bei- spiel Mr.	R ₁	E	D 2	9. Ltd	P. 4	Schmp.
104	CH ₃ CH ₂ CH=CH-	O	<u> </u>	H	CH ₃	143-6
105	· CH ₃ CH ₂ CH=CH-	0	Н	Н	OCH ₃	136-9
106	CH ₃ CH=C- CH ₃	0	ਸ		CH_3	167-71
107	CH ₃ CH=C- +) CH ₃	0	Н	Ħ	CH ² OCH ³	148-54
108	CH ₃ CH=C- CH ₃	0	Н	Ħ	OCH ³	143-6
109	CH ₃ CH=C- +) CH ₃	0		Ħ	OCH ² OCH ²	158
110	CH ₃ CH=C- +) CH ₃	0	H	CH₃	OCH ³	121-123

⁺⁾ E/Z-Gemisch

238348 1

Bei- spiel Nr.	R ₁	m	R_{2}	D 3	R_4	Schmp.
111	CH ₃ CH=C- +) CH ₃	О	Н	Ħ	CH ₃	153-6
112	CH ₃ CH=C <mark>- +)</mark>	0	Ħ	Ħ	CH ²	156-8
113	CH ₃ C=CC	0	Н	Н	CH ₃	174-6
114	CH ₃ C=C CH ₃	0	н	Н	CH ₃	170-2
115	CH ₃ C=C H CH ₃	0	Н	Н	CH³	148-9
116	CH ₃ C=C H ₃	0	Н	Н	CH ₃	151-2
117	CH ₃ C=C CH ₃	0	Н	Н	$\begin{array}{c c} & & & \\ & N & & \\ & & N & \\ & & N & \\ & & CH_3 & \\ \end{array}$	128-31

⁺⁾ E/Z-Gemisch

Bei- spiel Mr.	R_1	m	R ₂	D 3	24	Schmp. Z ^e C_7
118	CH ₅ C=C CH ₃	0	Ħ	n	OC ₂ H	157-60
119	C=C CH ₃	0	н	H	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3\\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $	130-2
12C	CH ₃ C=C.CH ₃	С	Ħ	H	OCH ₃ OCH ₃ C ₂ H ₅	140-2
121	CHCl ₂ CH ₂ -CH=CH-	0	Н	H	CH³	Harz
122	CHCl ₂ CH ₂ CH=CH-	0	Н	Н	CH₃	Harz
123	CH ₃ CHClCH=CH-	0	Н	Н	CH ₂	169-173
124	CH ₃ C=C H	0	Н	H	CH ₃	Harz

Bei- spiel Nr.	尺.	m	R ₂	P.3	D _e	Schmp.
125	CH ₃ CH ₃ CHC- Cl Cl	0	H	Ħ	CH ³	
126	CH ₃ CH ₃ CHC- ClCl	0	Н	H	CH3	
127	CH3 CHC- ClCl	0	Ħ	Ħ	$\begin{array}{c c} & \text{OCH}_3\\ \hline \\ N & \\ \end{array}$ CH_3	Harz
128	CH ₃ CH ₃ CHC- Èr Br	0	H.	Ħ	CH3	142-4
129	CH ₃ CH ₃ CHC – Er Er	O	Н	Н	CH³	58–60
130	CH ₃ C=C CH ₃	0	Н	Н	CH^{2} OCH^{2}	Harz
131	CH ₃ C=CCCH ₅	0	Н	Н	OCH ₃ OCH ₃ CH ₃	

238348 1 - 33 -

Bei- spiel Mr.	R ₁	E	D - 2	D 3	4.	Schmp.
132	CH ₃ C=C CH ₃	0	H	H	CH ²	
133	CH ₃ C=C CH ₃	0	H	브	CH ²	
134	ClCH=CH-CH=CH-	0	H	Н	CH ²	130-3
135	Cl ₂ CH-CH=CH-	0	Н	CH ₃	CH3	144-8
136	СН ₃ (СН ₂) СНСН ₂ - С1	0	H	H	CH ₃	Harz
137	СН ₃ (СН ₂) ₂ СНСН ₂ - с1	0	ŢŢ	Н	$\begin{array}{c c} & \text{CH}^2 \\ & \text{OCH}^2 \end{array}$	167
138	CH3 CH2 CHCH- ca ch3	. 0	H	H	CH ³	124-7

238348 1 - 34 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	R_1	ш	D. 2	23	n ∵4	Schmp.
139	CH ₃ CH ₂ CHCH- C1 CH ₃	0	Н	H	CH ₃	Harz
140	CH ₅ (CH ₂) ₂ CH=CH-	0	Н	Н	CH ²	
141	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CH-	0	H	Н	CH ₃	
142	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CH-	0	Н	H	$\begin{array}{c c} & \text{OC}_2 \text{ H}_5 \\ \hline & \text{N} \\ \hline & \text{CH}_3 \end{array}$	
143	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CH-	0	Н	Н	CH ₃	180-3
144	CH ₃ C=C CH ₃	0	Н	Ĥ	CH ₃	Harz

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	R_1	Ш	$R_{oldsymbol{2}}$	P.3	P.4	Schmp.
145	СН ₃ (СН ₂) ₃ СНСН ₂ - С1	0	Н	H	OCH ₃	Cel
146	СН ₃ (СН ₂) ₃ СНСН ₂ - С1	0	Н.	Н	CH^{2}	
147	СН ₃ (СН ₂) ₃ СНСН ₂ - С1	0	· H	H	$\begin{array}{c c} CH_3 \\ N \\ CH_3 \\ CC_2 \end{array}$	72-3
148	СН ₃ (СН ₂) ₃ СН=СН-	0	Н	Н	$\begin{array}{c c} & \text{CH}_{2} \\ \hline \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array}$	142-3
149	СН ₅ (СН ₂) ₃ СН=СН-	0	Н	Н	CH ₃	153-7
150	СН ₃ (СН ₂) ₃ СН=СН-	0	Н	H	CH³	144
·151	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH-	0	Н	Н	OCH N C ₂ H	116-9

Tabelle f (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.		m	D _N	ਹ - ਤ	P ₋₄	Schmp.
152	СЧ;(СН ₂) ₄ СНСН ₂ - С1	C	Li	<u>H</u>	CH² ∭ CH² CH²	
153	CH ₅ (CH ₂) ₄ CHCH ₂ - C1	0	Н,	Н	OCH ₃	.
154	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH−	0	н	Н	CH ²	125-6
155	СН ₃ (СН ₂) ₅ СНСН ₂ - С1	0	н	Н	CH ₃	69 – 70
156	СН ₃ (СН ₂) ₅ СНСН ₂ - С1	0	Ħ	Н	CH ²	
157	СН(СН ₂) ₅ СН=СН-	0	H	H	$\begin{array}{ c c c }\hline & \text{CH}_{5} \\ \hline & \text{CH}_{3} \\ \hline \end{array}$	Harz

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	R ₁	m	P.2	P3	<u>.</u> 4	Schmp.
15 <u>8</u>	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH-	. C	н	Н	CH^2 OCH^2	Harz
159	СН ₃ (СН ₂) ₆ СНСН ₂ - С1	0	Н	Н	CH_3	
160	CH ₅ (CH ₂) ₆ CH=CH-	. 0	н	ፗ	CH_3	
161	СН ₃ (СН ₂) ₆ СН=СН-	. 0	Н	Н	CH3	
162	CHF2 CF2 OCHCH2 -	0	Н	Н	CH ²	48-51
163	CHF2CF2OCHCH2- C1	0	Н	Н	CH ₃	95 - 8
164	CH ₃ -CH-CH-	. 0	H	CH ₃	N—N—CH ₃	121-3
			[1	CH ₃	1

238348 1 - 38 -

Formulierungsbeispiele

Beispiel A

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus:

5 15 Gew.-Teilen Wirkstoff
75 Gew.-Teilen Cyclohexan als Lösungsmittel
und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol (10 Ae0)
als Emulgator.

10 Beispiel B

Ein in Wasser leicht dispergierbares benetzbares Pulver wird erhalten, indem man

15 25 Gew.-Teile Wirkstoff
64 Gew.-Teile kaolinhaltiges Quarz als Inertstoff
10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium
und 1 Gew.-Teil oleylmethyltaurinsaures Natrium als
Netz- und Dispergiermittel

20 mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

Beispiel C

25 Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man
10 Gew.-Teile Wirkstoff
und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff
mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

30 Beispiel D

35

Ein Granulat besteht z. B. aus etwa

2 - 15 Gew.-Teilen Wirkstoff

98 - 85 Gew.-Teilen inerten Granulatmaterialien, wie z. B. Attapulgit, Bimsstein und Quarzsand.

238348 1 %- 39 -

Biologische Beispiele

a) Herbizide Wirkung

5 1. Vorauflaufverfahren

10

15

20

30

Samen bzw. Rhizomstücke mono- und dikotyler Unkräuter wurden in Lehmerde in Plastiktöpfen (Ø 8 cm) ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die als benetzbare Pulver formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden in Form wäßriger Suspensionen oder Emulsionen auf die Erdoberfläche appliziert. Die Wasseraufwandmenge pro Topf entsprach dabei umgerechnet 600 - 800 l/ha. Nach der Behandlung wurden die Versuchstöpfe im Gewächshaus aufgestellt und die Versuchspflanzen unter guten Wachstumsbedingungen (Temperatur: 23 ± 1°C; rel. Luftfeuchte 60 - 80 %) kultiviert. Nach ca. 3 Wochen wurde die Pflanzenschädigung optisch bonitiert. Als Vergleich dienten dabei unbehandelte Kontrollen.

Die Schädigung der Unkrautpflanzen bzw. die Kulturpflanzenverträglichkeit wurde in einem Schlüssel von 0 - 5 ausgedrückt.

Dabei bedeutet

0 = ohne Wirkung (Schaden)

1 = 0 - 20 % Wirkung

2 = 20 - 40 % Wirkung

3 = 40 - 60 % Wirkung

4 = 60 - 80 % Wirkung

5 = 80 - 100 % Wirkung

238348 1 - 40 -

Die Abkürzungen bedeuten:

LOM = Raygras

ECG = Hühnerhirse

STM = Sternmiere

AMR = Amaranth

SIA = Ackersenf

CYE = Sauergras (perennierend)

a.i.= Aktivsubstanz

In Tabelle 2 sind die Vorauflaufergebnisse zusammen gefaßt. Es wird deutlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine gute herbizide Wirkung sowohl gegen monokotyle als auch gegen dikotyle Schadpflanzen aufweisen, wenn die Wirkstoffe im Vorauflaufverfahren appliziert werden.

Tabelle 2:

Vorauflaufwirkung gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen. Wirkung in % im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle.

Bei- spiel Nr.	Dosis (kg a.i./ ha)	SIA	ECG	STM	LOM	AME	CYE	
1	10,0	4	1	4 5	0	5 -	4 -	
5	2,5	4	1 -	5 5	1 3	3 -	5 -	
6	2,5	2	2	4	0	2	4	
7	2,5	5	2	5	0	2	5	
19	2,5	2	4	4	3	5		
20	2,5	4	3	4	4	5 2	5	
	10,0		-	4	5	-	ema	

. averre	z (rorcseczu	17/							
Bei- spiel Nr.	Dosis (kg a.i./ ha)	SIA	ECG	STM	LOM	AMR	CYE		
23	2,5	4	-0	5	4	_	_	·	
24	2,5	4	4	5	5	-	-		
31	2,5	5	5	5	5	5	5		
44	2,5	5	5	5	5		. -		
45	2,5	5	5	5 .	5	-	-		
46	2,5	4	5	5	5	-	-		
47	2,5	4	3	5	5		-		
48	2,5	5	2	4	4	-	. -		
50	2,5	5	3	5	5	-	-		
52	2,5	5	4	5	5	- ·	_	•	
53	2,5	5	5	5	5	_	-		
54	2,5	. 3	2	4	3	-	-		
55	2,5	5	5	5 .	5	_	_		
56	2,5	5	5	5	5	. 5	5		
57	2,5	5	5	5	5	5	5		
64	2,5	, 2.	2	5	2	-	-		
66	2,5	5	5	5	5	-	_		
67	2,5	5	3	. 5	2	-	_		
69	2,5	4	2	5	3	-	-		
70	2,5	5	5	5	5	-			
71	2,5	5	5	4	0	-	_		
74	2,5	,5 5	5	5	5	-	_		
75	2,5	5	5	5	5 .	-	-		
76	2,5	5	5	5	5	-			
78	2,5	5	5	5	5	5	5		
79	2,5	5	5	. 5	4	4	5		
. 83	2,5	5	3	5	5	-	_		
84	2,5	5	1.	5	3	-	-		
85	2,5	5	4	. 5	4	-	_		
98	2,5	5	5	5	5	-	_		
99	2,5	5	. 5	5	5	-	-		
104	2,5	2	0	2	0	-	-		

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bei- spiel Mr.	Dosis (kg a.i./ ha)	SIA	ECG	STM	LOM	AMIL	CYE
106	2,5	5	5	5	5	-	_
107	2,5	. 5	5	5	5	· -	· -
115	2,5	5	5	5	5	-	-
116	2,5	5	5	5	5	-	~-
118	2,5	5	5	5	5	-	
120	2,5	5	5	5	5	-	-
123	2,5	4	2	. 3 .	2	-	-
136	2,5	5	5	5	5	– .	. -
138	2,5	5	5	5	5 .	· -	-
139	2,5	2	3	4.	4	-	
141	2,5	5 .	0	4	. 3	-	-
143	2 , 5	5	5	5	5	-	-
148	2,5	5	3	5	5	-	-
149	2,5	5	3 ·	5	4	-	,
150	2,5	5	4	5	5	-	-

2. Nachauflaufverfahren

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern wurden in Töpfen ausgesät und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 3 Wochen nach der Aussaat wurden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt.

Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Präparate wurden in verschiedenen Dosierungen auf die grünen Pflanzenteile gesprüht und nach ca. 3 Wochen Standzeit im Gewächshaus die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert.

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites wirtschaftlich wichtiger annueller und perennierender Unkräuter und Ungräser auf (Tabelle 3).

20 Tabelle 3:

5

Nachauflaufwirkung gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen Wirkung in % im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle.

25	Bei- spiel Nr.	Dosis (kg a.i./ ha)	SIA	ECG	STM	LOM	AMR ·	CYE
	1	2,5	5	1	4	.1	0	_
30	5	2,5	5	1	4	. 1	0	_
	-, 6	2,5	4	1	3	1	2	-
	7	2,5	1	ı	3	1	2	-
	19	2,5	2	1	3	1	3	
	20	2,5	5	.ı	4	2	1	_
35	23	2,5	3	0	3	0	-	-

Bei- spiel Nr.	Dosis (kg a.i./ ha)	SIA	ECG	STM	LOM	AMR	CYE
			·				
24	2,5	3	2	4	3	-	
31	2,5	5	4	5	5	5	
44	2,5	5	5	5	5	-	· -
45	2,5	5	5	5	5		
46	2,5	4	0	4	3	-	-
47	2,5	5	4	4	3 ·	. –	_
48	2,5	5	0	4	3		
50	2,5	3	0	3	2	-	-
52	2,5	5	0	5	5	-	·
53	2 , 5 ·	5	3	5	4	-	-
54	2,5	3	2	2	3	_	
55	2 , 5	4	5	4	4	_	_
56	2°,5	5	4	. 5	4	5	0
57	2,5	5	3	5	4	5	0 .
64	2 , 5	4	2	4	0	-	· •••
66	2 , 5	5	3	5	4	·	
67	2,5	3	-	2	2	_	-
69 .	2,5	5	-	4	2	-	-
70	2,5	4	2	4	2		-
71	2,5	4	2	4	2	-	-
74"	2,5	5	5	5	5	-	
75	2,5	5	5	5	5	-	-
76	2,5	5	5	5	5	_	-
78	2,5	5	4	5	4	5	
79	2,5	5	5	5	4	5	-

238348 1 - 45 -

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	Dosis (kg a.i./ ha)	SIA	ECG	STM	LOM	AIR	CŸĒ
83	2,5	4	2	3	2	_	_
84	2,5	5	1	5	- 0		-
85	2,5	5	2	4.	3		
98	2,5	4	4	3	- 3	-	
99	2,5	4	5	- 5	4	-	
104	2,5	4	2	2	1	_	-
105	2,5	5	3	4	3	-	_
106	2,5	5	. 5	5	5	-	
107	2,5	5	5	5	5	-	
115	2,5	5	5	5	. 5	-	-
116	2,5	5	4	5	5		-
118	2,5	5	5	5:	5	-	_
120	2,5	5	. 5	5	5	-	-
123	2,5	2	2	4	3	-	-
136	2,5	5	3	4	3	· _	-
138	2,5	5	5	5	5	-	_
139	2,5	5	5	4	3		
141	2,5	5	3	3	2		-
143	2,5	5	4	4 .	5	-	-
148	2,5	5	1	2	3		-
149	2,5	5	3	3	3	- .	-
150	2,5	5	2	4	3	-	-

238348 1 - 46 -

5

10

15

20

25

b) Pflanzenwuchsregulierende Wirkung

Beispiel I (Wuchshemmung an Getreide)

In Schalenversuchen im Gewächshaus wurden junge Getreidepflanzen (Weizen, Gerste und Roggen) im 3-Blatt-Stadium mit der in Tabelle 1 genannten Verbindung in den angegebenen Wirkstoffkonzentrationen (kg/ha) tropfnaß gespritzt. Als Vergleichsverbindungen wurde 2-Chloräthyltrimethylammoniumchlorid eingesetzt. Nachdem die unbehandelten Kontrollpflanzen eine Wuchshöhe von etwa 55 cm erreicht hatten, wurde bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in % des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es wurde außerdem die phytotoxische Wirkung der Verbindungen beobachtet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefaßt. Bei der Angabe der Wuchshemmung bedeuten 100 % den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der unbehandelten Kontrollpflanzen.

Tabelle 4
Wuchshemmung bei Getreide

23	Verbindung gemäß Beispiel	Anwendungs- konzentra- tion (kg/ha)	Wuchs Weizen	hemmung Gerste	in % Roggen	Phytotoxiscl Wirkung
30	56	0,62 0,31	34 32	32 28	27 25	keine Schäden
·	31	0,62 0,31	34 23	27 24	24 19	keine Schäden
.· 35	Vergleich (2-Chlor- äthyl)-tri- methylammo- niumchlorid		28 20	8	9	.keine Schäden

Beispiel II (Wuchshemmung an Soja- und Buschbohne)

10 - 15 cm hohe Soja- bzw. Buschbohnen wurden mit den Wirkstoffzubereitungen tropfnaß bespritzt. Nach 2
5 Wochen wird der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in % des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

10

Wuchshemmung an Soja- und Buschbohne

15	Verbindung gemäß Beispiel	Anwendungs- konzentra- tion (kg/ha)	Wuchsl Soja	hemmung in % Buschbohne	Phytotoxische Wirkung
13					
	56	0,62	23	42	keine
	30	0,31	21	39	Schäden
20	31	0,62	24	. 37	keine
					Schäden
	CH ₂ -CO-NH-N		12	34	keine
25	! Сн ₂ -соон	CH ₃			Schäden
•	(Aminozide)		•		

Beispiel III (Wuchshemmung an Rasen)

Eine Rasenmischung, bestehend aus 5 repräsentativen Arten, wird nach 3maligem Rückschnitt mit einer Wirkstoffzubereitung tropfnaß gespritzt. Nach 3 - 4 Wochen wird der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in % des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es bedeuten 100 % den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der unbehandelten Kontrollpflanzen.

Tabelle 6

5

10

15

Wuchshemmung an Rasen

	•	Anwendungs- konzentra- tion (kg/ha)	Wuchshemmung	in %	Phytotoxische Wirkung
20		(0//			
	56	0,62	54		keine
		0.31	37		Schäden
25	31	0.62	45		keine
		0.31	42		Schäden
•	Maleinsäure-	2.5	55		starke
	hydrazid			•	Schäden

238348 1 - 49 -

Beispiel IV (Erhöhung des Zuckergehaltes bei Zucker-rohr)

Untersuchungsverfahren

Zuckerrohrpflanzen werden unter Gewächshausbedingungen bei 25°C - 35°C und ca. 65 % Luftfeuchtigkeit angezogen. Unterschiedliche Mengen der formulierten Mittel wurden in Wasser suspendiert, daß zusätzlich etwa 0,25 Gew.-% eines oberflächenaktiver Mittels (Nonylphenol) enthielt.

Jeweils 0,3 ml der Suspensionen wurden mit Hilfe einer Spritze in den Spindelbereich in Höhe der letzten sichtbaren Blattspreite ("dewlap") appliziert (10 Pflanzen pro Konzentration), Von den behandelten Pflanzen sowie von den hehandelten Kontrollen wurden nach

3 Wochen bei der Ernte die Blätter entfernt und die Internodien gruppenweise auf ihren Saccharosegehalt analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

20 Tabelle 7

25

Verbindung	Anwendungs-	Zuckergehalt (%) bei
gemäß	konzentra-	der-Ernte
Beispiel	tion (kg/ha)	

56 0,62 164
31 0,62 181
Kontrolle 100 %

Beispiel V

Abszissionswirkung bei Citruspflanzen

Astpartien von Orangenbäumen (Scrten Hamlin, Pineapple und Valencia) mit mindestens 20 Früchten wurden kurz vor der Ernte mit Wirkstofflösungen bespritzt. Nach 7 Tagen erfolgte die Auswertung durch Messung der Haltekraft.

Tabelle 8

BspNr.		Dosierung	Haltekraft	(kg)		
Kontrolle			6,5			
5-Chlro-3-methyl-4-						
nitro-pyrazol	(Vergleich)		1,6			
57	4	1000	1,4			
79		1000	0	•		
106		1000	1,9			

Die vorgenannten Verbindungen zeigten eine hervorragende Pflanzenverträglichkeit an Citrusbäumen.

Sie führten zu keinerlei Schäden an den Blättern und den unreifen Früchten. Im Vergleich zum technischen Standard führten die Substanzen zu weitaus geringeren Schalenverletzungen der reifen Früchte (zumeist überhaupt nicht sichtbar). Über die Schalenverletzung wird bekannterweise von Citrusabscissionsmitteln eine Wundäthylenfreisetzung induziert, die eine Ausbildung des Trenngewebes fördert und so zum Fruchtfall führt.

11.8.1982 AP C 07 D/238 348/1 (60 470/11)

Erfindungsanspruch

1. Herbizide und wachstumsregulierende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen der Formel I

$$R_{1}-(0)_{m}-SO_{2}-N-\ddot{C}-N-R_{4}$$
 R_{2}
 R_{3}
(X),

worin

einen gegebenenfalls durch bis zu 6 Halogenatome substituierten gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Rest mit bis zu 10 C-Atomen, der ggf. durch Sauerstoff unterbrochen sein kann;

 R_2 , R_3 H oder (C_1-C_4) -Alkyl;

X 0 oder S;

m 0 oder 1;

einen 2-3 Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Sechsring, der ggf. 1-3fach durch Halogen, NO₂, CN, CHO, (C_1-C_4) -Alkylamino, (C_1-C_4) Dialkylamino, einen (gegebenenfalls durch Halogen, (C_1-C_3) -Alkoxy, (C_1-C_3) -Alkylthio, (C_1-C_3) -Alkylamino, (C_1-C_3) -Dialkylamino oder (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl substituierten) (C_1-C_4) -Alkylrest, einen (gegebenenfalls durch Halogen oder (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl substituierten) (C_1-C_4) -Alkoxy-oder (C_1-C_4) -Alkylthiorest oder (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl substituiert ist,

bedeuten, sowie, falls R₂ Wasserstoff bedeutet, deren physiologisch verträgliche Salze mit Basen, neben üblichen Formulierungszusätzen.

11.8.1982 AP C 07 D/238 348/1 (60 470/11)

- 2. Verwendung von Verbindungen der Formel I, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs und zur Wachstumsregulierung eingesetzt werden.
- 3. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs bzw. zur Wachstumsregulierung, gekennzeichnet dadurch, daß man auf die zu behandelnden Pflanzen oder die Anbaufläche eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I aufbringt.