

(12) **Ausschließungspatent**

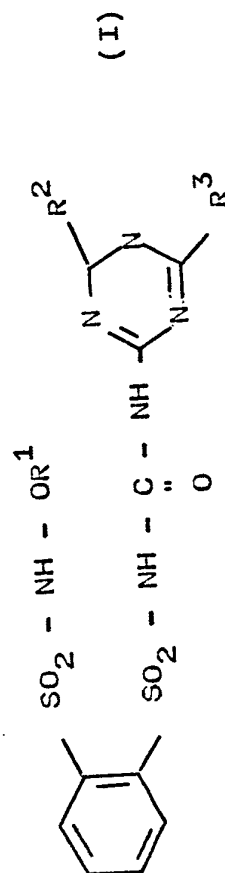
Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **248 727 A5**4(51) **A 01 N 47/36**
A 01 N 43/66
A 01 N 41/06**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) **AP A 01 N / 293 406 0**
(31) **P3528100.6**(22) **04.08.86**
(32) **06.08.85**(44) **19.08.87**
(33) **DE**(71) **siehe (73)**(72) **Fest, Christa, Dr.; Kirsten, Rolf, Dr.; Kluth, Joachim, Dr.; Müller, Klaus-Helmut, Dr.; Pfister, Theodor, Dr.; Priesnitz, Uwe, Dr.; Riebel, Hans-Jochem, Dr.; Roy, Wolfgang, Dr.; Santel, Hans-Joachim, Dr.; Schmidt, Robert R., Dr., DE**(73) **BAYER AG, Leverkusen, DE**(54) **Schädlingsbekämpfungsmittel**

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung neuer 1-(2-Oxyaminosulfonylphenylsulfonyl)-3-triazinyl-harnstoffe und ihre Verwendung als Herbizide. Mit der Erfindung werden neue Schädlingsbekämpfungsmittel zur Verfügung gestellt, die eine erheblich bessere herbizide Wirkung gegenüber vorbekannten Mitteln aufweisen. Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Schädlingsbekämpfungsmittel mit starker herbizider Wirkung. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man herbizide Mittel herstellt, indem 1-(2-Oxyaminosulfonylphenylsulfonyl)-3-triazinyl-harnstoffe der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten, die in der Beschreibung angeführte Bedeutung besitzen, mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt werden. Formel (I)



Berlin, den 12.6.1986

67 173 12

Schädlingsbekämpfungsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung neuer 1-(2-Oxyaminosulfonylphenylsulfonyl)-3-triazinyl-harnstoffe und ihre Verwendung als Herbizide.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bestimmte 1-Arylsulfonyl-3-heteroaryl-harnstoffe, wie z. B. 1-(2-Methoxy-phenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff, herbizid wirksam sind. Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht immer ganz befriedigend (vergl. US-PS 4 169 719).

Ziel der Erfindung

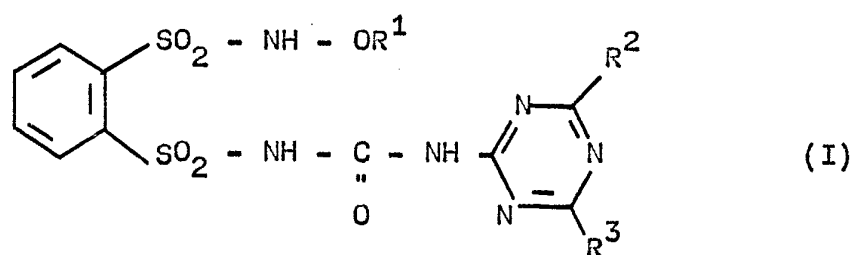
Mit der Erfindung werden neue Schädlingsbekämpfungsmittel, die 1-(2-Oxyaminosulfonylphenylsulfonyl)-3-triazinyl-harnstoffe enthalten, zur Verfügung gestellt, die eine erheblich bessere herbizide Wirkung gegenüber vorbekannten Mitteln aufweisen. Die erfindungsgemäßen Mittel können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue Schädlingsbekämpfungsmittel bereitzustellen, die eine größere Wir-

kung gegenüber den vorbekannten besitzen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß neue 1-(2-Oxyaminosulfonylphenylsulfonyl)-3-triazinyl-harnstoffe der allgemeinen Formel (I)



in welcher

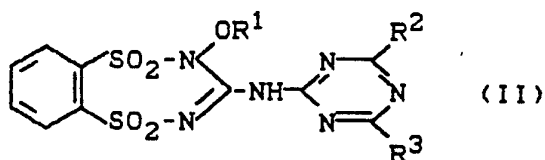
- R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aralkyl und Aryl steht,
- R^2 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyclopropyl, C_1 - C_4 -Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], für C_1 - C_4 -Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], für C_1 - C_4 -Alkylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Amino, für C_1 - C_4 -Alkyl- oder Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-amino [welche gegebenenfalls durch Fluor substituiert sind] steht und
- R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom Hydroxy, Cyclopropyl, C_1 - C_4 -Alkyl (welches gegebenenfalls durch

Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C_1-C_4 -Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C_1-C_4 -Alkylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Amino, für C_1-C_4 -Alkyl- oder Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino (welche gegebenenfalls durch Fluor substituiert sind) steht,

gefunden wurden.

Man erhält die neuen Verbindungen der Formel (I), wenn man

(a) Benzodisultame der Formel (II)



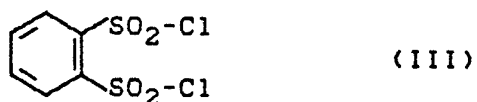
in welcher

R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Wasser gegebenenfalls in Gegenwart von Basen oder Säuren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt,

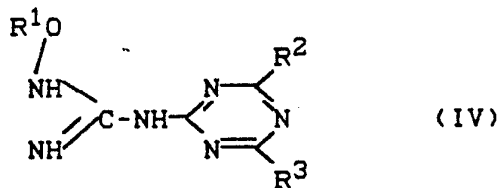
oder

(b) Benzol-1,2-disulfonsäure-dichlorid der Formel (III)



mit Oxyguanidin-Derivaten der Formel (IV)

5



10

in welcher

R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

15

in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls
in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt (1. Stufe)
und die hierbei erhaltenen Verbindungen der
Formel (II) - ohne Zwischenisolierung - mit Wasser
gegebenenfalls in Gegenwart von Basen oder Säuren und
gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln
umsetzt (2. Stufe).

20

Die neuen 1-(2-Oxyaminosulfonylphenylsulfonyl)-3-triazinyl-harnstoffe der Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

25

Überraschenderweise zeigen die neuen Verbindungen der Formel (I) erheblich bessere herbizide Wirkung als vorbekannte Harnstoff-Derivate gleicher Wirkungsrichtung.

30

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

35

- 5 R¹ für C₁-C₁₂-Alkyl [welches gegebenenfalls durch
Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio,
C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Al-
kyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkyl-
amino-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl
10 substituiert ist], für C₃-C₆-Alkenyl [welches gege-
benenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substitu-
iert ist], C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-
-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl [wel-
ches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro,
15 Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-
-carbonyl substituiert ist], für Benzylhydryl oder
für Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor,
Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl,
C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₄-Alkylthio,
20 Trifluormethylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl
substituiert ist] steht, in welcher weiter
- R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Hydroxy, Cyclopro-
pyl, Methyl [welches gegebenenfalls durch Fluor
25 und/oder Chlor substituiert ist], für C₁-C₃-Alkoxy
[welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor
substituiert ist], für C₁-C₃-Alkylthio [welches ge-
gebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substitu-
iert ist], Amino, für C₁-C₃-Alkyl- oder Di-(C₁-C₃-
30 -alkyl)-amino [welche gegebenenfalls durch Fluor
substituiert sind] steht und

35

5 R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Hydroxy, Cyclo-
propyl, Methyl [welches gegebenenfalls durch Fluor
und/oder Chlor substituiert ist], für C₁-C₃-Alkoxy
[welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor
substituiert ist], für C₁-C₃-Alkylthio [welches ge-
10 gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substitu-
iert ist], Amino, für C₁-C₃-Alkyl- oder Di-(C₁-C₃-
-alkyl)-amino [welche gegebenenfalls durch Fluor
substituiert sind] steht.

15 Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen
der Formel (I), in welcher

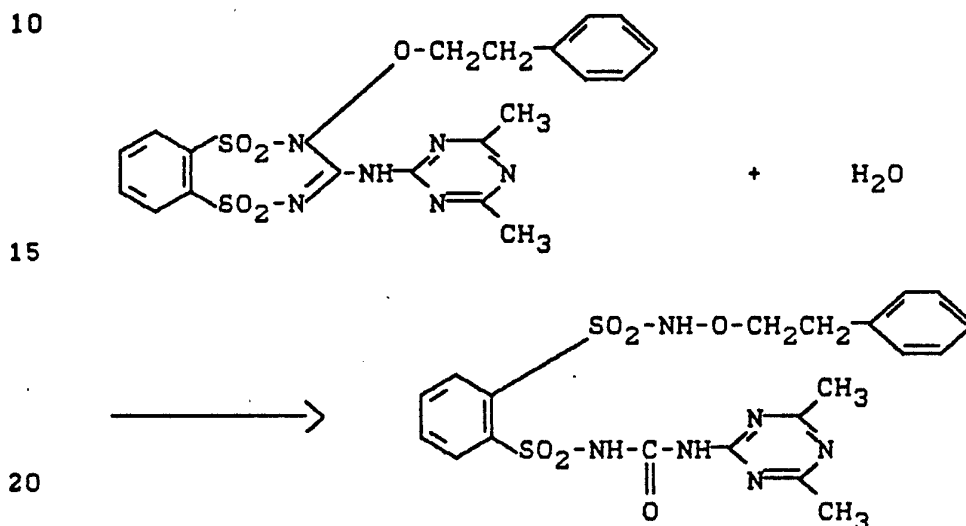
R¹ für C₁-C₈-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor
oder Chlor substituiert ist], C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₂-
20 -Alkoxy-carbonylmethyl, Phenyl, Phenylethyl oder
Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,
Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy oder Methoxy-carbonyl
substituiert ist] steht,

25 R² für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy,
Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino,
Dimethylamino oder Diethylamino steht und

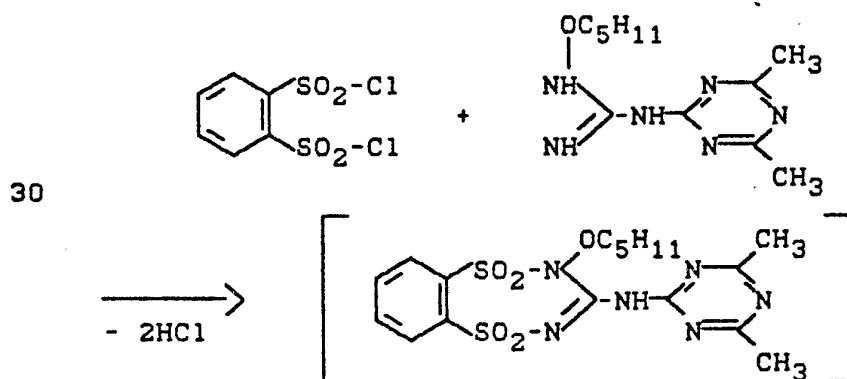
R³ für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy,
30 Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino,
Dimethylamino oder Diethylamino steht.

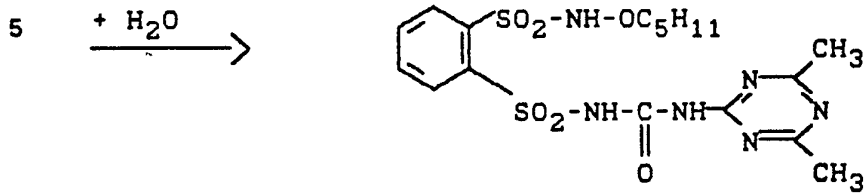
35

5 Die bei dem oben unter (a) angegebenen erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren ablaufende chemische Reaktion kann beispielsweise durch folgendes Formelschema skizziert werden:



25 Die bei dem oben unter (b) angegebenen erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren ablaufenden Reaktionen können beispielsweise durch folgendes Formelschema skizziert werden:

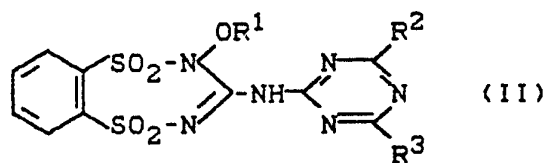




- 10 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangs-
stoffe zu verwendenden Benzodisultame sind durch die
Formel (II) allgemein definiert.

In Formel (II) haben R¹, R² und R³ vorzugsweise bzw. ins-
15 besondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen
der Substituentendefinition der Formel (I) vorzugsweise
bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind in
20 der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.



5 Tabelle 1 Beispiele für Ausgangsstoffe der Formel (II)

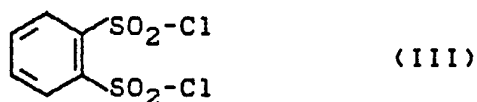
	R ¹	R ²	R ³
10	-CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃
	-C ₂ H ₅	-OCH ₃	-OCH ₃
	-CH ₂ -CH=CH ₂	-OCH ₃	-OCH ₃
15	-CH ₃	-OCH ₃	-OC ₂ H ₅
	-C ₄ H ₉ -n	-OCH ₃	-OC ₂ H ₅
20	-CH ₃	-OCH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂
	-C ₃ H ₇ -n	-SCH ₃	-NH-C ₂ H ₅
	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₃
25	-C ₈ H ₁₇ -n	-CH ₃	-OCH ₃
	-CH ₂ - 	-CH ₃	-OCH ₃
30	-CH ₃	-OCH ₃	-SCH ₃
	-CH ₃	-CH ₃	-OC ₂ H ₅
35	-CH ₂ - 	-CH ₃	-OC ₂ H ₅

5 Tabelle 1 - Fortsetzung

	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>
10	-CH ₃	-SCH ₃	-NHC ₂ H ₅
	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-OCH ₃
	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
15	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₃	-CH ₃
20			
25			
30			
35			

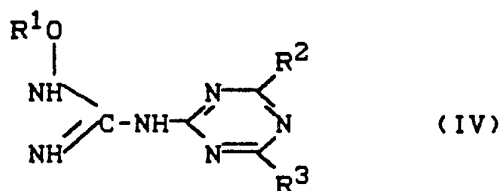
5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zu verwendenden
Verbindungen der Formel (II) sind bisher nicht in der
Literatur beschrieben. Man erhält die Verbindungen der
Formel (II), wenn man Benzol-1,2-disulfonsäure-dichlorid
der Formel (III)

10



mit Oxyguanidin-Derivaten der Formel (IV)

15



20

in welcher

R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

25

in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z.B. Pyridin oder
Diazabicyclooctan (DABCO), und gegebenenfalls in Gegenwart
von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methylenchlorid, Chloro-
form, Tetrahydrofuran oder Dioxan, bei Temperaturen
zwischen -30°C und $+50^\circ\text{C}$ umgesetzt.

30

35

5 Die Aufarbeitung kann nach üblichen Methoden erfolgen,
beispielsweise durch Einengen, Aufnehmen des Rückstandes
in Methylenchlorid, Waschen mit verdünnter Salzsäure und
mit Wasser, Abtrennen, Trocknen, Filtrieren und Einengen
10 der organischen Phase, wobei die Produkte der Formel (II)
im Rückstand verbleiben.

Das als Ausgangsstoff zu verwendende Benzol-1,2-disulfon-
säure-dichlorid der Formel (III) ist bereits bekannt (vgl.
J. Org. Chem. 31, (1966), 3289-3292).

15

Die weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Oxyguani-
din-Derivate sind durch die Formel (IV) allgemein defi-
niert. In Formel (IV) haben R^1 , R^2 und R^3 vorzugsweise
bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben
20 im Rahmen der Substituentendefinition der Formel (I) vor-
zugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

Als Ausgangsstoffe der Formel (IV) seien beispielsweise
genannt:

25

$N'-(4,6\text{-Dimethyl-s-triazin-2-yl})-$, $N'-(4\text{-Methoxy-6-meth-}$
 $\text{yl-s-triazin-2-yl})-$, $N'-(4\text{-Ethoxy-6-methyl-s-triazin-2-}$
 $\text{yl})-$, $N'-(4,6\text{-Dimethoxy-s-triazin-2-yl})-$, $N'-(4,6\text{-Dieth-}$
 $\text{oxy-s-triazin-2-yl})-$, $N'-(4\text{-Ethoxy-6-methoxy-s-triazin-}$
30 $\text{2-yl})-$, $N'-(4\text{-Methyl-6-methylthio-s-triazin-2-yl})-$, $N'-(4\text{-Ethylthio-6-methyl-s-triazin-2-yl})-$, $N'-(4\text{-Methoxy-6-methylthio-s-triazin-2-yl})-$, $N'-(4\text{-Ethoxy-6-meth-}$

35

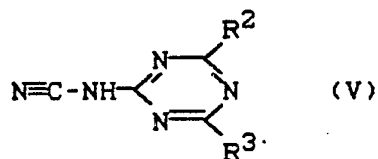
5 ylthio-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Ethylthio-6-methoxy-s-
triazin-2-yl)-, N'-(4-Ethoxy-6-ethylthio-s-triazin-2-
yl)-, N'-(4,6-Bis-methylthio-s-triazin-2-yl)-, N'-4,6-
(Bis-ethylthio-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Methyl-6-methyl-
amino-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Ethylamino-6-methyl-s-
10 triazin-2-yl)-, N'-(4-Dimethylamino-6-methyl-s-triazin-
2-yl)-, N'-(4-Diethylamino-6-methyl-s-triazin-2-yl)-,
N'-(4-Methoxy-6-methylamino-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-
Ethylamino-6-methoxy-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Dimethyl-
amino-6-methoxy-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Diethylamino-6-
15 methoxy-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Ethoxy-6-methylamino-
s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Ethoxy-6-ethylamino-s-triazin-
2-yl)-, N'-(4-Dimethylamino-6-ethoxy-s-triazin-2-yl)-,
N'-(4-Diethylamino-6-ethoxy-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-
Methylamino-6-methylthio-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Ethyl-
20 amino-6-methylthio-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Dimethylami-
no-6-methylthio-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Diethylamino-6-
methylthio-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Ethylthio-6-methyl-
amino-s-triazin-2-yl)-, N'-(4-Dimethylamino-6-ethylthio-
s-triazin-2-yl)- und N'-(4-Diethylamino-6-ethylthio-s-
25 triazin-2-yl)-N"-methoxy-guanidin, -N"-ethoxy-guanidin,
-N"-propoxy-guanidin, -N"-isopropoxy-guanidin, -N"-butoxy-
-guanidin, -N"-isobutoxy-guanidin, -N"-sec.-butoxy-guani-
din, -N"-pentoxy-guanidin, -N"-isopentoxy-guanidin, -N"-
-hexyloxy-guanidin, -N"-octyloxy-guanidin, -N"-allyloxy-
30 -guanidin, -N"-(2-chlor-ethoxy)-guanidin, -N"-(2-fluor-
-ethoxy)-guanidin, -N"-(2-chlor-propoxy)-guanidin, -N"-
-(2-fluor-propoxy)-guanidin, -N"-(3-chlor-propoxy)-gua-
nidin, -N"-(4-chlor-butoxy)-guanidin, -N"-methoxycarbo-
nylmethoxy-guanidin, -N"-ethoxycarbonylmethoxy-guanidin,
35 -N"-(1-methoxy-carbonylethoxy)-guanidin, -N"-(1-ethoxy-

5 carbonyl-ethoxy)-guanidin, -N"-dimethylamino-carbonyl-
methoxy-guanidin, -N"-(2-phenyl-ethoxy)-guanidin, -N"-
-phenoxy-guanidin, -N"-(4-methylbenzyloxy)-guanidin, -N"-
-(4-fluorbenzyloxy)-guanidin, -N"-(4-chlor-benzyloxy)-
-guanidin, -N"-(4-nitro-benzyloxy)-guanidin, -N"-(2,6-di-
10 chlor-benzyloxy)-guanidin, -N"-(4-methoxycarbonylbenzyl-
oxy)-guanidin und -N"-(4-ethoxycarbonyl-benzyloxy)-
-guanidin.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind zum Teil bekannt
15 (vergl. EP-A 121 082).

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) wenn man
Cyanaminotriazin-Derivate der Formel (V)

20



25

in welcher

R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

30

35

5 mit Hydroxylamin-Derivaten der Formel (VI)



in welcher

10

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

bzw. deren Hydrochloriden,

15 gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie
z. B. Ethanol, Propanol oder Butanol, bei Temperaturen
zwischen -20°C und 150°C umgesetzt und gegebenenfalls
die Umsetzungsprodukte mit Säureakzeptoren, wie z. B.
Ammoniak, Kaliumcarbonat oder Natriumhydroxid,
20 behandelt.

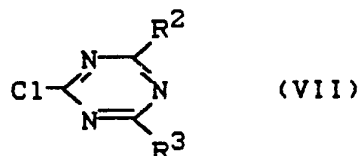
Die Cyanaminotriazin-Derivate der Formel (V) sind be-
kannt (vergl. DE-OS 3 334 455).

25 Man erhält die Verbindungen der Formel (V) im wesent-
lichen nach folgenden Synthesewegen:

(a¹) Durch Umsetzungen von Alkalimetall- oder Erdalka-
limetall-Salzen von Cyanamid - wie z.B. Natrium-
30 cyanamid oder Calciumcyanamid - mit Chlortriazinen
der Formel (VII)

35

5



10

in welcher

R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z. B. Ethanol, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Wasser, bei Temperaturen zwischen -10 °C und 100 °C. Nach Einengen und Auflösen des Rückstandes in Wasser können die Cyanaminotriazin-Derivate der Formel (V) durch Ansäuern, z. B. mit Salzsäure, ausgefällt und durch Absaugen isoliert werden.

20

25

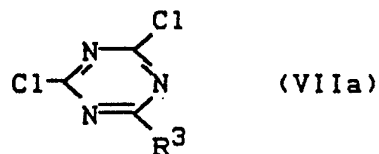
Die als Ausgangsstoffe für das vorausgehend unter (a¹) beschriebene Herstellungsverfahren für die Cyanaminotriazin-Derivate der Formel (V) zu verwendenden Chlor-triazine der Formel (VII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-PS 3 154 547 und US-PS 4 160 037).

30

In einem weiteren Verfahren erhält man Cyanaminotriazin-Derivate der Formel (V), wenn man

35

5 (a²) Dichlortriazine der Formel (VIIa)



10

in welcher

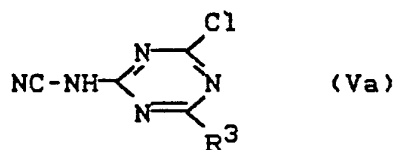
R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

15

mit Alkalimetallsalzen oder Erdalkalimetallsalzen von Cyanamid, wie z.B. mit Dinatriumcyanamid, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Wasser, bei Temperaturen zwischen -10°C und +50°C umgesetzt und das hierbei anfallende Metallsalz des

20

Monochlor-cyanaminotriazins der Formel (Va)



25

in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

30

mit einer Säure, wie z.B. Salzsäure, in das freie Monochlor-cyanaminotriazin der Formel (Va) umwandelt.

35

5 Aus den Monochlor-cyanaminotriazinen der Formel (Va)
können durch Umsetzung mit Alkoholen bzw. Alkanthiolen
oder mit Alkalimetallsalzen dieser Verbindungen bzw. mit
Monoalkyl- oder Dialkylaminen die entsprechenden Cyan-
aminotriazine der Formel (V) in welcher R^2 für Alkoxy,
10 Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino steht, herge-
stellt werden.

Die weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxyl-
amin-Derivate der Formel (VI) sind ebenfalls bekannt und
15 können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt wer-
den (vergl. Chem. Pharm. Bull. 15 (1967), 345; Bull.
Soc. Chim. France 1958, 664; Synthesis 1976, 682; J.
Chem. Soc. 1930, 228 und Helv. Chim. Acta 45 (1962),
1387).

20

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) als Ausgangsstoff
zu verwendende Benzol-1,2-disulfonsäurechlorid der Formel
(III) ist bereits bekannt (vgl. J. Org. Chem. 31, (1966),
3289 - 3292).

25

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) als Ausgangs-
stoffe zu verwendenden Oxyguanidin-Derivate sind durch die
Formel (IV) allgemein definiert. In Formel (IV) haben R^1 ,
 R^2 und R^3 vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Be-
30 deutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefini-
tion der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere
bevorzugt angegeben sind.

35

5 Beispiele für Verbindungen der Formel (IV) wurden bereits
weiter oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Aus-
gangsstoffe für Verfahren (a) genannt. Die Herstellung der
Ausgangsstoffe der Formel (IV) wurde bereits oben im Zu-
sammenhang mit der Beschreibung der Ausgangsstoffe für
10 Verfahren (a) beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) zur Herstellung der
neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise in
15 Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Als weitere Ver-
dünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungs-
mittel, vorzugsweise jedoch aprotische polare Solventien
in Betracht. Hierzu gehören beispielsweise Ketone, wie
z.B. Aceton und Methylethylketon, Nitrile, wie z.B.
20 Acetonitril und Propionsäurenitril, Dimethylsulfoxid,
Sulfolan, 1,2-Dimethoxyethan und Dioxan.

Verfahren (a) wird bevorzugt in Gegenwart von Basen oder
Säuren durchgeführt. Als Basen kommen vorzugsweise
25 Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-hydroxide, wie z.B.
Natrium-, Kalium- und Calcium-hydroxid, tertiäre Amine,
wie z.B. Triethylamin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Dime-
thyl-benzylamin, sowie Stickstoffheterocyclen, wie z.B.
Pyridin oder Diazabicyclooctan (DABCO) in Betracht. Als
30 Säuren sind besonders Mineralsäuren geeignet, wie z.B.
Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder
Schwefelsäure.

Die Reaktionstemperaturen können beim erfindungsgemäßen
35 Verfahren (a) innerhalb eines größeren Bereiches variiert
werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und

5 +100°C, vorzugsweise zwischen 10°C und +80°C. Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

10 Zur Durchführung von Verfahren (a) setzt man je Mol Benzodisultam der Formel (II) im allgemeinen zwischen 1 und 100 Mol, vorzugsweise zwischen 5 und 50 Mol Wasser und gegebenenfalls zwischen 1 und 3 Mol, vorzugsweise zwischen 1 und 2 Mol einer Base oder Säure ein.

15 Die Reaktionskomponenten werden gewöhnlich bei Raumtemperatur zusammengegeben und das Reaktionsgemisch wird bis zum Reaktionsende gerührt.

20 Die Aufarbeitung kann auf übliche Weise durchgeführt werden; beispielsweise indem man - z.B. mit Salzsäure - ansäuert, auf etwa die Hälfte des Volumens einengt und das kristallin anfallende Produkt der Formel (I) durch Absaugen isoliert.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren (b) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als solche kommen praktisch alle inerten organischen, vorzugsweise aprotisch polare Solventien in Betracht. Hierzu gehören
30 gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Toluol,

35

5 Xylol und Chlorbenzol, Nitrile, wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Ether, wie z.B. 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, sowie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Pyridin und 2-Methyl-5-ethyl-pyridin.

10

Als Säureakzeptoren können bei der ersten Stufe von Verfahren (b) praktisch alle üblicherweise verwendeten Säurebindemittel eingesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide,
15 Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, metallorganische Verbindungen, wie Butyllithium, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononon (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Pyridin, 2-Methyl-5-ethyl-pyridin und 4-Dimethylaminopyridin. - Für die
20 bei der zweiten Stufe von Verfahren (b) gegebenenfalls zu verwendenden Basen oder Säuren gelten die entsprechenden, oben für Verfahren (a) gemachten Angaben.

25

Die Reaktionstemperaturen können bei Verfahren (b) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -80°C und + 100°C, vorzugsweise zwischen -30°C und +50°C. Das erfindungsgemäße Ver-
30 fahren (b) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung von Verfahren (b) setzt man in der ersten Stufe je Mol Oxyguanidin-Derivat der Formel (IV)
35 im allgemeinen zwischen 1 und 2 Mol, vorzugsweise zwi-

5 schen 1,0 und 1,2 Mol Benzol-1,2-disulfonsäure-dichlorid der Formel (III) und 2 bis 5 Mol, vorzugsweise 2 bis 3 Mol, eines Säureakzeptors und anschließend zwischen 1 und 100 Mol, vorzugsweise zwischen 5 und 50 Mol Wasser, sowie gegebenenfalls zwischen 1 und 3 Mol, vorzugsweise zwischen 1 und 2 Mol einer Base oder Säure ein.

10

Die Reaktionskomponenten werden gewöhnlich bei Raumtemperatur oder unter Außenkühlung zusammengegeben und das Reaktionsgemisch wird bis zum Reaktionsende gerührt.

15

Die Aufarbeitung kann auf übliche Weise durchgeführt werden; beispielsweise indem man gegebenenfalls einengt und/oder mit einem mit Wasser praktisch nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, verdünnt, mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser wäscht, trocknet, filtriert und einengt. Das im Rückstand verbleibende Produkt der Formel (I) wird durch Verreiben mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, wie z.B. Ethanol, zur Kristallisation gebracht und durch Absaugen isoliert.

20

25

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliant, 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.

30

35

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

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Linder-
10 nia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

15

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

20

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria,
25 Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

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

30

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern

35

5 erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.
zen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Kon-
zentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie-
10 und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne
Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkraut-
bekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-,
Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-,
Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanla-
15 gen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen
Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich zur Be-
kämpfung mono- und dikotyler Unkräuter in monokotylen
20 Kulturen im Vor- und im Nachauflaufverfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen
überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpul-
ver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche
25 Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate,
Wirkstoff-imprägnierte Natur und synthetische Stoffe
sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise herge-
30 stellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streck-
mitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen
Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von ober-
flächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder
Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.
35

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

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

20 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 kommen
25 in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als
30 Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate;
35 als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-
methylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige,
körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie
Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie
natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und
synthetische Phospholipide. Weitere Additive können minera-
10 lische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B.
Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farb-
stoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarb-
15 stoffe 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 zwi-
20 schen 0,5 und 90 %.

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

Für die Mischungen kommen bekannten Herbizide wie z.B.
N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff, 3-(3-Chlor-
30 -4-methylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff, 3-(4-isopropyl-
phenyl)-1,1-dimethylharnstoff, 4-Amino-6-(1,1-dimethyl
ethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on, 4-Amino-6-
(1,1-dimethyl-ethyl)-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on,
1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-
35 2,4-(1H,3H)-dion, 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-
5(4H)-on, 2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropyl-amino-1,3,5-

5 triazin, das R-Enantiomere des 2-[4-(3,5-Dichlor-pyridin-
2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-(trimethylsilyl)-methyl-
esters, das R-Enantiomere des 2-[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-
oxy)-phenoxy]-propionsäure-(2-benzyloxy)-ethylester, 2,4-
Dichlorphenoxyessigsäure, 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propion-
säure, 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-essigsäure, 2-(2-Methyl-4-
10 chlor-phenoxy)-propionsäure, 3,5-Dijod-4-hydroxy-benzo-
nitril, 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril sowie Diphenyl-
ether und Phenylpyridazine, wie z.B. Pyridate. Einige
Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische
Wirkung.

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

20 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formu-
lierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen be-
reiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösun-
gen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und
25 Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht
in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen,
Streuen.

30 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.

35

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren
5 Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art
des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die
Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro
Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg
10 pro ha.

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

15

20

25

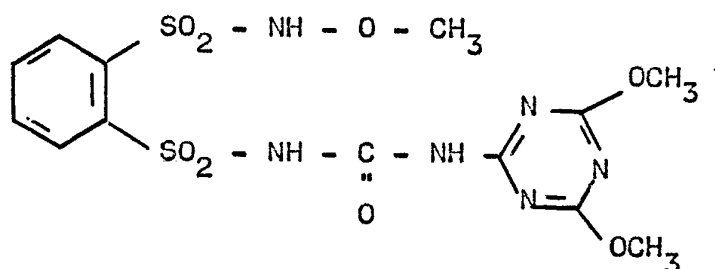
30

35

Ausführungsbeispiele

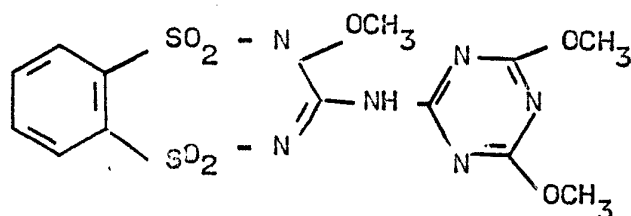
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



(Verfahren (a))

Eine Mischung von 4,3 g (0,01 Mol) der Verbindung nachstehender Strukturformel

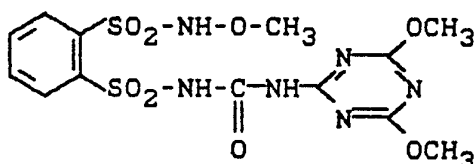


und 40 ml Wasser wird unter heftigem Rühren mit 5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Man rührt 2 Stunden bei 20 bis 30 °C weiter und saugt dann den entstandenen Niederschlag ab.

Nach dem Trocknen erhält man 3,9 g (87 % der Theorie) 1-(2-Methoxyaminosulfonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 162 °C (Zers.).

5 Beispiel 2

10



(Verfahren (b))

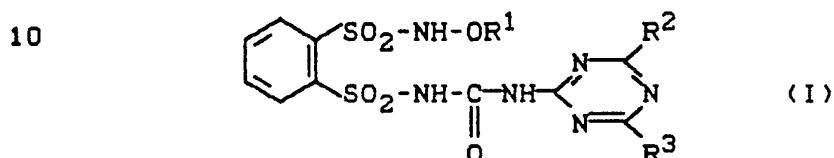
15 7,1 g (0,025 Mol) Benzol-1,2-disulfonsäurechlorid werden
portionsweise bei -10 °C zu einer Mischung von 5,6 g
(0,025 Mol) N'-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-N''-
-methoxy-guanidin und 50 ml Pyridin gegeben. Man rührt
3 Stunden bei -10 °C und dann 12 Stunden bei 20 - 25 °C
20 nach. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und
der Rückstand in 200 ml Wasser aufgenommen. Es wird fil-
triert. Das Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure
angesäuert. Nach ca. 1 Stunde wird der entstandene Nie-
derschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und dann ge-
25 trocknet.

Man erhält 6,1 g (54 % der Theorie) 1-(2-Methoxyamino-
sulfonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-
-2-yl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 160 °C.

30

35

5 Nach den in den vorausgehenden Beispielen 1 und 2 exemplarisch beschriebenen Verfahren können auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden:



15 Tabelle 2

Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt [°C]
20 3	-C ₂ H ₅	-OCH ₃	-OCH ₃	
4	-CH ₂ -CH=CH ₂	-OCH ₃	-OCH ₃	
5	-CH ₃	-OCH ₃	-OC ₂ H ₅	
25 6	-C ₄ H ₉	-OCH ₃	-OC ₂ H ₅	
7	-CH ₃	-OCH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	
30 8	-C ₃ H ₇ -n	-SCH ₃	-NHC ₂ H ₅	
9	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₃	174
10	-C ₈ H ₁₇ -n	-CH ₃	-OCH ₃	

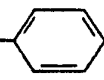
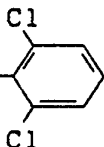
35

3.1.7

Tabelle 2 - Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt [°C]
10	11	-CH ₂ - 	-CH ₃	-OCH ₃	177
	12	-CH ₃	-OCH ₃	-SCH ₃	
	13	-CH ₃	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	201
15	14	-CH ₂ - 	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	212
20	15	-CH ₃	-SCH ₃	-NHC ₂ H ₅	
	16	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-OCH ₃	
	17	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	> 240
25	18	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₃	-CH ₃	
	19	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	156
	20	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-OCH ₃	176
	21	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	183
30	22	-CH(CH ₃) ₂	-OC ₂ H ₅	-NHCH ₃	208
	23	-CH ₃	-OCH ₃	-NHCH ₃	197
35	24	-CH ₂ - 	-OC ₂ H ₅	-NHCH ₃	197

Tabelle 2 - Fortsetzung

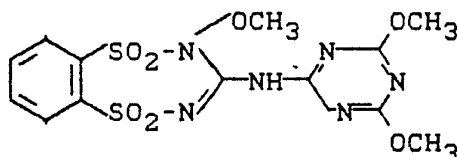
5	Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt [°C]
10	25	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-OCH ₃	192
	26	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	-NHCH ₃	215
	27	-CH ₂ - 	-OCH ₃	-OCH ₃	155
15	28	-CH ₃	-CH ₃	-N(CH ₃) ₂	182
	29	-CH ₂ - 	-CH ₃	-CH ₃	154
20	30	-CH ₃	-CH ₃	-SCH ₃	
	31	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-N(CH ₃) ₂	170
25	32	-CH ₃	-CH ₃	-NHCH ₃	202
	33	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-NHCH ₃	267
	34	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-NHCH ₃	
30	35	-CH ₃	-CH ₃	-NHC ₂ H ₅	
	36	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-NHC ₂ H ₅	
35	37	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-NHC ₂ H ₅	

Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel (II)

5

Beispiel (II-1)

10



15

7,1 g (0,025 Mol) Benzol-1,2-disulfonsäurechlorid werden portionsweise bei -10 °C zu einer Mischung von 5,6 g (0,025 Mol) N'-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin, 6 g (0,025 Mol) DABCO und 60 ml Methylenchlorid gegeben. Man rührt 15 Stunden bei 0 bis -5 °C nach. Dann wird das Reaktionsgemisch mit eisgekühlter verdünnter Salzsäure und Eiswasser gewaschen. Die Methylenchloridlösung wird getrocknet und eingengt.

20

25

Nach dem Andestillieren erhält man 4,6 g (43 % der Theorie) der Verbindung der oben angegebenen Strukturformel in Form einer amorphen Masse.

30

Die Substanz wird durch das H¹-NMR-Spektrum charakterisiert.

35

5 Nach dem im vorausgehenden Beispiel exemplarisch be-
schriebenen Verfahren können die in der nachstehenden
Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen der Formel (II) her-
gestellt werden:

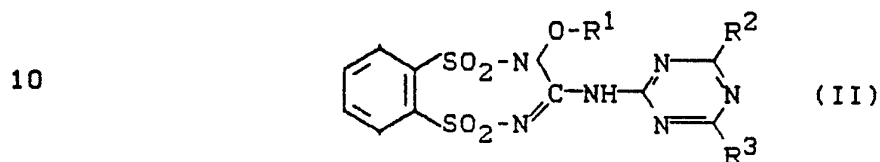


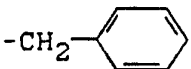
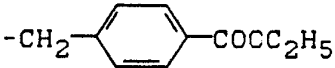
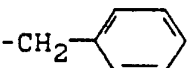
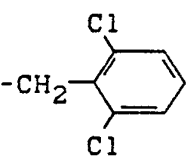
Tabelle 3

15

Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt [°C]
II-2	-C ₂ H ₅	-OCH ₃	-OCH ₃	
20 II-3	-CH ₂ -CH=CH ₂	-OCH ₃	-OCH ₃	
II-4	-CH ₃	-OCH ₃	-OC ₂ H ₅	
II-5	-C ₄ H ₉ -n	-OCH ₃	-OC ₂ H ₅	
II-6	-CH ₃	-OCH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	
25 II-7	-C ₃ H ₇ -n	-SCH ₃	-NHC ₂ H ₅	
II-8	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₃	amorph
II-9	-C ₈ H ₁₇ -n	-CH ₃	-OCH ₃	
30 II-10	-CH ₂ -	-CH ₃	-OCH ₃	
II-11	-CH ₃	-OCH ₃	-SCH ₃	
II-12	-CH ₃	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	

35

Tabelle 3 - Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt [°C]
10	II-13		-CH ₃	-OC ₂ H ₅	amorph
	II-14	-CH ₃	-SCH ₃	-NHC ₂ H ₅	
	II-15	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-OCH ₃	
15	II-16	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	amorph
	II-17	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₃	-CH ₃	
	II-18		-CH ₃	-CH ₃	195
20	II-19	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-OCH ₃	amorph
	II-20	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	amorph
	II-21	-(CH ₂) ₇ -CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	110
25	II-22		-OCH ₃	-OCH ₃	185
30	II-23		-CH ₃	-CH ₃	150

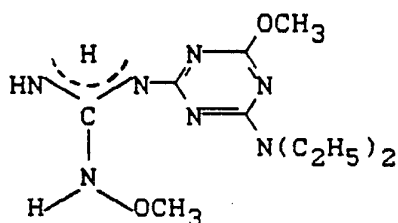
35

Herstellung von Ausgangsverbindungen der Formel (IV)

5

Beispiel (IV-1)

10



15

Eine Mischung aus 66,5 g (0,3 Mol) 2-Cyanamino-4-diethylamino-6-methoxy-s-triazin, 50 g (0,8 Mol) O-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid und 300 ml Ethanol wird 15 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wird

20

filtriert, das Filtrat eingeeengt, der Rückstand in ca. 200 ml Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisch gestellt und das hierbei kristallin anfallende Produkt durch Absaugen isoliert.

25

Man erhält 35,0 g (43 % der Theorie) N'-(4-Diethylamino-6-methoxy-s-triazin-2-yl)-N''-methoxy-guanidin vom Schmelzpunkt 112° C.

30

35

5 Analog können die in der nachstehenden Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen der Formel (IV) hergestellt werden:

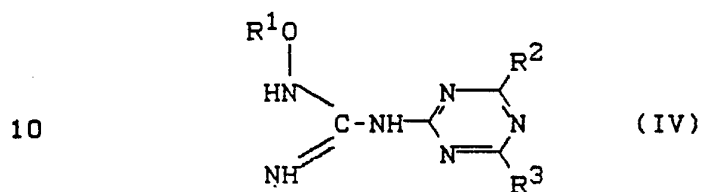


Tabelle 4

15

Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt [°C]
IV-2	-CH ₃	-SCH ₃	-NHC ₂ H ₅	117
20 IV-3	-CH ₃	-SCH ₃	-NHCH ₃	
IV-4	-CH ₃	-Cl	-N(C ₂ H ₅) ₂	
IV-5	-C ₂ H ₅	-OCH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	
25 IV-6	-C ₃ H ₇ -n	-SCH ₃	-NHC ₂ H ₅	
IV-7	-CH(CH ₃) ₂	-OCH ₃	-NHCH ₃	
30 IV-8	-CH ₂ -CH=CH ₂	-OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	
IV-9	-C ₄ H ₉ -n	-OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	

35

Tabelle 4 Fortsetzung

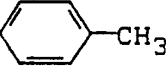
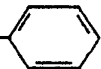
Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
5				
10	IV-10 -CH ₂ - 	-OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	
	IV-11 -CH ₂ COOC ₂ H ₅	-OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	
15	IV-12 -CH ₂ -  -CH ₃	-OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	
	IV-13 -CH ₃	-CH ₃	-OCH ₃	126
20	IV-14 -CH ₂ - 	-CH ₃	-OCH ₃	112
	IV-15 -C ₈ H ₁₇	-CH ₃	-OCH ₃	95
25	IV-16 -CH ₂ - 	-SCH ₃	-NHC ₂ H ₅	122
	IV-17 -CH ₃	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	
30	IV-18 -CH ₂ - 	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	n _D ²¹ = 1.5824
	IV-19 -CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	112
35				

Tabelle 4 -Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
10	IV-20	-CH ₂ - 	-CH ₃	-CH ₃	
	IV-21	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₃	-CH ₃	
15	IV-22	-CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	107
	IV-23	-CH ₂ - 	-OCH ₃	-OCH ₃	127
20	IV-24	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	
	IV-25	-CH ₂ CH ₂ -OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	
25	IV-26	-CH ₂ CH ₂ -OC ₂ H ₅	-CH ₃	-OCH ₃	
	IV-27	-CH ₂ CH ₂ -SCH ₃	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	
30	IV-28	-CH ₂ CH ₂ -SC ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	
	IV-29	-CH ₂ -CONH ₂	-OCH ₃	-OCH ₃	
	IV-30	-CH ₂ -CH=CHCl	-CH ₃	-OCH ₃	

35

Tabelle 4 Fortsetzung

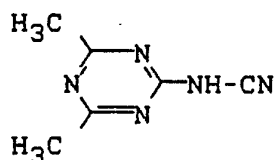
5	Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
10	IV-31	$-\text{CH} \left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	
15	IV-32	$-\text{C} \left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	
	IV-33	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{OCH}_3$	
20	IV-34	$-\text{CH}_3$	$-\text{SCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	
	IV-35	$-\text{CH}_3$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{OCH}_3$	
25	IV-36	$-\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{OCH}_3$	
	IV-37	$-\text{CH}_3$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCH}_3$	
	IV-38	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{SCH}_3$	
30	IV-39	$-\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	
	IV-40	$-\text{CH}_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_3$	
35					

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (V)

5

Beispiel (V-1)

10



(Verfahren (a¹))

15

20

Zu einer Suspension von 28,7 g (0,2 Mol) 2-Chlor-4,6-dimethyl-1,3,5-triazin in 100 ml Eiswasser wird unter starkem Rühren in 4 Stunden eine Lösung von 18,0 g (0,21 Mol) Cyanamiddinatriumsalz in 100 ml Wasser bei einer Temperatur von 0 °C bis 5 °C getropft. Anschließend wird bei 20 °C nachgerührt und 15 bis 16 Stunden stehen gelassen. Nach Ansäuern mit konz. Salzsäure auf pH = 2 wird abgesaugt, viermal mit 20 ml Eiswasser gewaschen und getrocknet.

25

Man erhält 19,7 g (66 % der Theorie) 2-Cyanamino-4,6-dimethyl-1,3,5-triazin vom Schmelzpunkt 241 °C (Zers.).

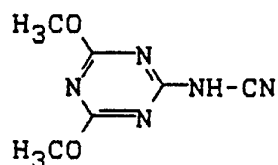
30

35

Beispiel (V-2)

5 -----

10



(Verfahren (a²))

15

Zu einer Suspension von 6 g (0,032 Mol) 4-Chlor-2-cyanamino-6-methoxy-1,3,5-triazin in 50 ml Methanol tropft man bei 20°C bis 30°C eine Lösung von 1,6 g (0,069 Mol) Natrium in 20 ml Methanol. Anschließend wird bei 20°C 15 Stunden nachgerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 30 ml Wasser gelöst und mit

20

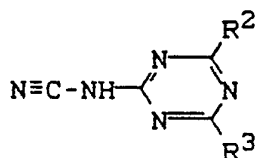
Salzsäure angesäuert. Die entstandenen Kristalle werden abgesaugt und getrocknet.

25

Man erhält 5,9 g (92 % der Theorie) 2-Cyanamino-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin. Das Produkt wird durch ¹H-NMR-Spektren charakterisiert.

30

Analog Beispiel (V-1) und (V-2) können die in der nachstehenden Tabelle 5 aufgeführten Verbindungen der Formel (V) hergestellt werden:



(V)

35

Tabelle 5

5

Beisp.- Nr.	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
V-3	-OCH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	114
V-4	-SCH ₃	-NHC ₂ H ₅	
V-5	-OCH ₃	-NHCH ₃	210
V-6	-Cl	-N(C ₂ H ₅) ₂	156
V-7	-OCH ₃	-CH ₃	184
V-8	-OCH(CH ₃) ₂	-CH ₃	
V-9	-SCH ₃	-CH ₃	
V-10	-SC ₂ H ₅	-CH ₃	
V-11	-SCH(CH ₃) ₂	-CH ₃	
V-12	-NHCH ₃	-CH ₃	
V-13	-NHCH(CH ₃) ₂	-CH ₃	
V-14	-N(CH ₃) ₂	-CH ₃	
V-15	-OC ₂ H ₅	-CH ₃	195 (Zers.)

35

727

Tabelle 5 -Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
	V-16	-C ₂ H ₅	-OCH ₃	
10	V-17	-SCH ₃	-OCH ₃	
	V-18	-OC ₂ H ₅	-OCH ₃	
15	V-19	-OCH ₃	-NHCH ₃	
	V-20	-OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	..

20

25

30

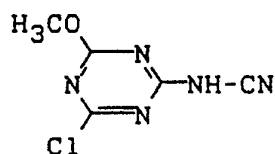
35

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (Va)

5

Beispiel (Va-1)

10



15

Eine Lösung von 9 g (0,043 Mol) 4-Chlor-2-cyanamino-6-methoxy-1,3,5-triazin-Natriumsalz in 90 ml Wasser wird mit Salzsäure angesäuert und die entstandenen Kristalle werden anschließend abgesaugt.

20

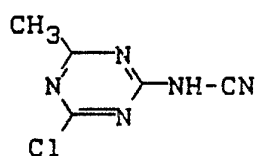
Man erhält 6,7 g (84 % der Theorie) 4-Chlor-2-cyanamino-6-methoxy-1,3,5-triazin vom Schmelzpunkt >260°C. Das Produkt wird durch ¹H-NMR-Spektren charakterisiert.

Analog erhält man z. B.:

25

Beispiel (Va-2)

30

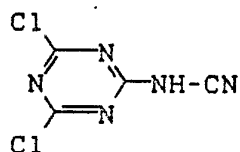


Fp. 105 °C (Zers.)

Beispiel (Va-3)

5

10



Fp. < 250 °C

Beispiel A

5

Pre-emergence-Test / Gewächshaus

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether
10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebe-
nen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emul-
gator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die
15 gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät
und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begos-
sen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit
20 zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration
in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist
nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.
Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen
bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung
25 der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

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

30 Bei diesem Test zeigt z. B. die Verbindung gemäß Herstel-
lungsbeispiel (9) eine bessere Wirkung als die Vergleichs-
verbindung (A) [= 1-(2-Methoxy-phenylxulonyl)-3-(4,6-di-
methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff].

35

Beispiel B

5 Post-emergence-Test / Gewächshaus

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

- 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 2000 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.

25

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

30

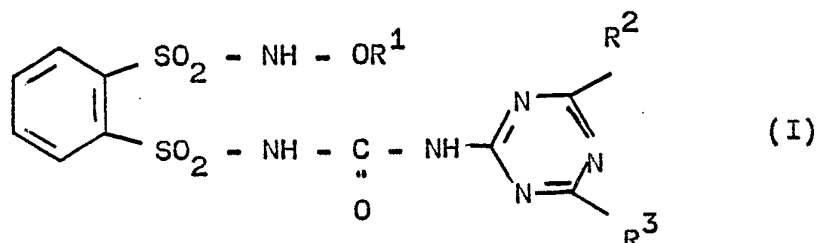
Bei diesem Test zeigt z. B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel (9) eine bessere Wirkung gegen Unkräuter in z. B. Weizen als die Vergleichsverbindung (A).

35

Le A 23 904

Erfindungsanspruch

1. Herbizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie einen Gehalt an mindestens einem 1-(2-(Oxyaminosulfonylphenylsulfonyl)-3-triazinyl-harnstoff der allgemeinen Formel I



in welcher

- R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus einer Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aralkyl und Aryl steht,
- R^2 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyclopropyl, C_1-C_4 -Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C_1-C_4 -Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C_1-C_4 -Alkylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Amino, für C_1-C_4 -Alkyl- oder Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino (welche gegebenenfalls durch Fluor substituiert sind) steht und
- R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyclopropyl, C_1-C_4 -Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C_1-C_4 -Alkylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor und/

oder Chlor substituiert ist), Amino, für C₁-C₄-Alkyl- oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino (welche gegebenenfalls durch Fluor substituiert sind) steht,

neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

2. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, gekennzeichnet dadurch, daß man 1-(2-Oxyaminosulfonylphenylsulfonyl)-3-triazinyl-harnstoffe der allgemeinen Formel (I) und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
3. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum, gekennzeichnet dadurch, daß man 1-(2-Oxyaminosulfonylphenylsulfonyl)-3-triazinyl-harnstoff nach Punkt 1 auf Pflanzen oder/und ihren Lebensraum einwirken läßt.
4. Verwendung von 1-(2-Oxyaminosulfonylphenylsulfonyl)-3-triazinyl-harnstoff der allgemeinen Formel I nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man sie zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum einsetzt.