



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 254 320 A5

4(51) A 01 N 47/42
 A 01 N 41/06
 A 01 N 43/40
 A 01 N 43/48
 A 01 N 43/64
 A 01 N 43/713

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 299 357 7

(22) 20.01.87

(44) 24.02.88

(31) P3601801.5

(32) 22.01.86

(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Fest, Christa, Dr.; Müller, Klaus-Helmut, Dr.; Pfister, Theodor, Dr.; Riebel, Hans-Jochem, Dr.; Santel, Hans-Joachim, Dr.; Schmidt, Robert R., Dr., DE

(73) BAYER AG, Leverkusen, DE

(54) Herbizide Mittel

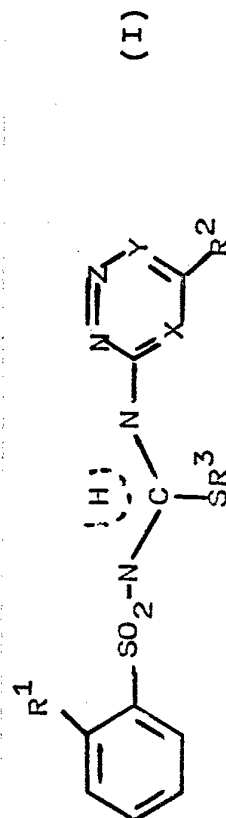
(55) Herbizide, Verwendung,
 Halogenalkoxyphenylsulfonylisothioureidoazine, Unkräuter,
 Weizen, Mais

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft herbizide Mittel, die
 als Wirkstoff mindestens ein

Halogenalkoxyphenylsulfonylisothioureidoazin der
 allgemeinen Formel I, (worin die Reste X, Y, Z, R¹, R² und
 R³, die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen
 haben) neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven
 Mitteln enthalten. Überraschenderweise zeigen die
 erfindungsgemäß zu verwendenden

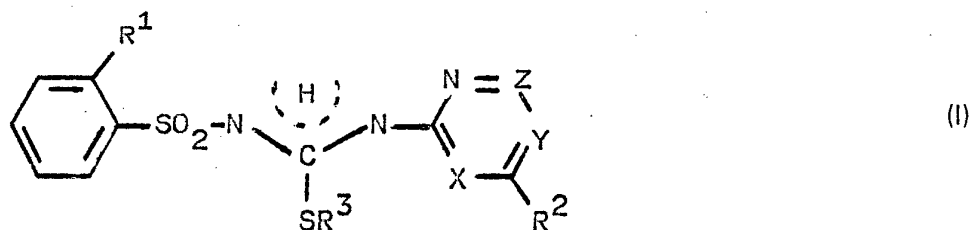
Halogenalkoxyphenylsulfonylisothiureidoazine z. B. beim
 Einsatz in wichtigen Kulturpflanzen eine wesentlich bessere
 Wirkung gegen Unkräuter als die aus dem Stand der
 Technik bekannten Isothioharnstoffe, wie z. B.

N'-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-N''-(2-chlor-benzolsulfo-
 nyl)-S-methyl-isothiourstoff (vgl. EP-A 5986). Die
 erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der
 Formel (I) sind besonders gut geeignet zur selektiven
 Bekämpfung mono- und dikotyler Unkräuter, insbesondere
 in monokotylen Kulturen wie z. B. Weizen und Mais.
 Formel (I)



Patentansprüche:

1. Herbizide Mittel, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an mindestens einem Halogenalkoxyphenylsulfonylisothioureidoazin der allgemeinen Formel (I),



in welcher

R¹ für Halogen-C₁-C₄-alkoxy steht,

R² für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

X für Stickstoff oder eine -CH-Gruppierung steht,

Y für Stickstoff oder eine -CR⁴-Gruppierung steht, worin

R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Formyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht,

Z für Stickstoff oder eine -CR⁵-Gruppierung steht, worin

R⁵ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht und

R³ für C₁-C₁₀-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist), C₂-C₆-Alkynyl oder für Phenyl-C₁-C₂-alkyl (welches im Phenylteil gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist) steht, neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

2. Verfahren zur Bekämpfung von Unkraut, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Halogenalkoxyphenylsulfonylisothioureidoazine der Formel (I) auf Unkraut und/oder seinen Lebensraum einwirken läßt.
3. Verwendung von Halogenalkoxyphenylsulfonylisothioureidoazinen der Formel (I), **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zur Bekämpfung von Unkraut eingesetzt werden.
4. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Halogenalkoxyphenylsulfonylisothioureidoazine gemäß Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Halogenalkoxyphenylsulfonylisothioureidoazinen als Herbizide.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Verschiedene Isothioharnstoffe wie z. B. N'-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-N''-(2-chlor-benzoldulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff sind als potentielle Herbizide bekannt geworden, haben jedoch bisher als Mittel zur Unkrautbekämpfung und/oder Regulierung des Pflanzenwachstums keine größere Bedeutung erlangt (vgl. EP-A 5986).

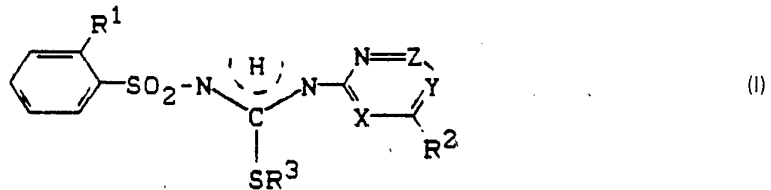
Ziel der Erfindung

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß zu verwendenden Halogenalkoxyphenylsulfonylisothioureidoazine, z. B. beim Einsatz in wichtigen Kulturpflanzen, eine wesentlich bessere Wirkung gegen Unkräuter als die aus dem Stand der Technik bekannten Isothioharnstoffe, wie z. B. N'-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-N''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff (vgl. EP-A 5986).

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue herbizide Mittel zur Verfügung zu stellen.

Es wurde nun gefunden, daß die Halogenalkoxyphenylsulfonylisothioureidoazine der allgemeinen Formel (I),



in welcher

R¹ für Halogen-C₁-C₄-alkoxy steht,

R² für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

X für Stickstoff oder eine -CH-Gruppierung steht,

Y für Stickstoff oder eine -CR⁴-Gruppierung steht, worin

R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Formyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkyl, Formyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht,

Z für Stickstoff oder eine -CR⁵-Gruppierung steht, worin

R⁵ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht und

in welcher weiter

R³ für C₁-C₁₀-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist), C₂-C₆-Alkynyl oder für Phenyl-C₁-C₂-alkyl (welches im Phenylteil gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist) steht,

sehr gut geeignet sind zur Bekämpfung von Unkräutern, insbesondere (von Unkräutern) in monokotylen Kulturen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Halogenalkoxyphenylsulfonylisothioureidoazine sind durch die Formel (I) allgemein definiert. In dieser Formel stehen vorzugsweise

R¹ für Halogen-C₁-C₂-alkoxy mit bis zu 5 Halogenatomen, wie Fluor und/oder Chlor im Alkylteil,

R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Diethylamino,

X für Stickstoff oder eine -CH-Gruppierung,

Y für Stickstoff oder eine -CR⁴-Gruppierung, worin

R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Formyl, Acetyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl steht,

und

Z für Stickstoff oder eine -CR⁵-Gruppierung, worin

R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Diethylamino steht, und

R³ für C₁-C₆-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, Carboxy, C₁-C₂-Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₂-Alkylamino-carbonyl oder Di-(C₁-C₂-alkyl)-amino-carbonyl substituiert ist), für C₃-C₄-Alkenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist), C₃-C₄-Alkynyl oder für Benzyl und Phenylethyl (welche im Phenylteil gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder C₁-C₂-Alkoxy-carbonyl substituiert sind).

Besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I) verwendet, in welcher

R¹ für Difluormethoxy, Trifluormethoxy, 2-Fluor-1-ethoxy oder 2-Chlor-1-ethoxy steht,

R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Diethylamino steht,

X für Stickstoff oder eine -CH-Gruppierung,

Y für Stickstoff oder eine -CR⁴-Gruppierung steht, worin

R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Formyl, Acetyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl steht und

Z für Stickstoff oder eine -CR⁵-Gruppierung steht, worin

R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Diethylamino steht und

R³ für C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy-carbonyl-methyl oder Benzyl steht.

Ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I) verwendet, in welcher

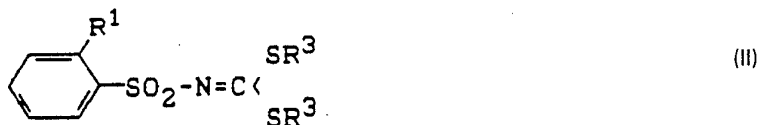
R¹ für Trifluormethoxy steht und

R², X, Y, Z und R³ die oben angegebenen besonders bevorzugten Bedeutungen haben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Halogenalkoxyphenylsulfonylisothioureidoazine der Formel (I) sind Gegenstand von älteren Patentanmeldungen, die noch nicht veröffentlicht sind (vergl. die deutschen Patentanmeldungen P 3517844, P 3517842 und P 3517821).

Man erhält die Verbindungen der Formel (I), indem man

(a) N-Sulfonyl-imino-dithiokohlensäureester der Formel (II),



in welcher

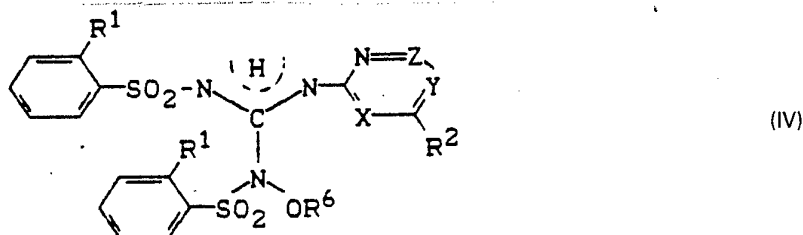
R¹ und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Aminen der Formel (III),



in welcher

R², X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart von Basen, wie z. B. Natriumhydrid oder Kalium-tert.-butylat, und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z. B. Tetrahydrofuran, Dioxan oder Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umgesetzt, nach Reaktionsende mit Wasser verdünnt, mit einer starken Säure, wie z. B. Salzsäure, ansäuert und die kristallin anfallenden Produkte der Formel (I) durch Absaugen isoliert;
oder

(b) Sulfonylguanidine der Formel (IV),



in welcher

R¹, R², X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und
R⁶ für C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl steht,
mit Mercaptanen der Formel (V),



in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z. B. Triethylamin, Natriummethylat oder Pyrazol, und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie Methanol, Ethanol oder i-Propanol, bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umgesetzt, nach Reaktionsende gegebenenfalls mit einer Säure wie z. B. Eisessig ansäuert und das Reaktionsprodukt nach üblichen Methoden aufarbeitet.

Die bei der Verfahrensvariante (a) als Ausgangsstoffe benötigten N-Sulfonyl-imino-dithiokohlensäureester sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In Formel (II) haben R¹ und R³ vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt gekennzeichnet angegeben sind.

Die N-Sulfonyl-imino-dithiokohlensäureester der Formel (II) können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Chem. Ber. 99 [1966], 2855 und EP-OS 5986).

Die weiterhin als Ausgangsstoffe für die Verfahrensvariante (a) einzusetzenden Amine sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In Formel (III) haben X, Y, Z und R² vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt gekennzeichnet angegeben sind.

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

Die als Ausgangsstoffe für das Verfahren (b) benötigten Sulfonylguanidine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In Formel (IV) haben R¹, R², X, Y und Z vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind. R⁶ steht in dieser Formel für C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl, vorzugsweise für Methyl oder Benzyl.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z. B. DE-OS 3334455).

Die weiterhin als Ausgangsstoffe für das Verfahren (b) benötigten Mercaptane sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In Formel (V) hat R^3 vorzugsweise bzw. insbesondere die gleichen Bedeutungen, wie sie oben im Rahmen der Substituentendefinition für Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt angegeben sind.

Die Mercaptane der Formel (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) sind besonders gut geeignet zur selektiven Bekämpfung mono- und dikotyle Unkräuter, insbesondere in monokotylen Kulturen wie z. B. Weizen und Mais.

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

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen eingesetzt 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, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

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

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, 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.

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

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

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

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

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

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetischen Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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

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

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoffe, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

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

Für die Mischungen können bekannte Herbizide verwendet werden wie z. B.

N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff, 3-(3-Chlor-4-methylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff, 3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff, 2-Chlor-N-[(4-methoxy-(6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino)-carbonyl]-benzolsulfonamid, Ethyl-2-[(4-Chlor-6-methoxy-2-pyrimidyl)-aminocarbonyl]aminosulfonyl-benzoat, 2-Ethylamino-6-(1,1-dimethylethyl-amino)-4-methylthio-1,3,5-triazin, 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on, 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on, 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4-(1H,3H)-dion, 5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-N-methylsulfonyl-2-nitrobenzamid, (2-Ethoxy-1-methyl-2-oxo-ethyl)-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-nitrobenzoat, 2-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionsäuremethylester, 2-[4-[(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridinyl)oxy]-phenoxy]-propionsäure, das R-Enantiomere des 2-[4-[(3,5-Dichlor-2-pyridinyl)oxy]-phenoxy]-propionsäure-(trimethylsilyl)-methylesters, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure, 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-essigsäure,

2-(4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propionsäure, 3,5-Diod-4-hydroxy-benzonitril, 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril, 2-[5-Methyl-5-(1-methylethyl)-4-oxo-2-imidazolin-2-yl]-3-pyridincarbonsäure, 2-(1-Ethoxyamino-butyliden)-5-(2-ethylthiopropyl)-1,3-cyclohexandion, [(4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridinyl)oxy]-essigsäure und 3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazinon-(4)-2,2-dioxid. Einige Mischungen besitzen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

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

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver und Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

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

Ausführungsbeispiele

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

Beispiel A

Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

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.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit 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 der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

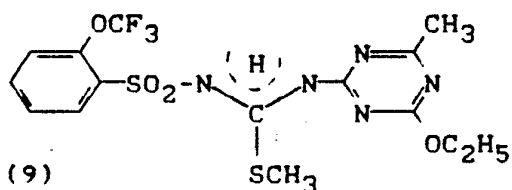
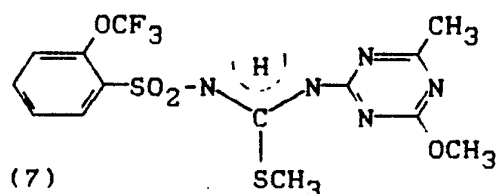
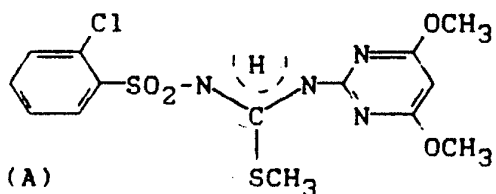
100% = totale Vernichtung

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele (7) und (9) eine bessere herbizide Wirksamkeit als die Vergleichsverbindung (A).

Tabelle A

Pre-emergence Test/Gewächshaus

Wirkstoff- aufwand							
Wirkstoff	Kg/ha	Weizen	Datura	Stellaria	Matricaria	Alopecurus	Lolium
(A)							
(Bekannt)	0,5	0	0	0	30	20	0
(7)	0,5	0	80	90	90	90	90
(9)	0,5	0	80	90	90	80	80



Beispiel B

Post-emergence-Test/Gewächshaus

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylaryl/polyglykoether

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.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5–15cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000l Wasser/h die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

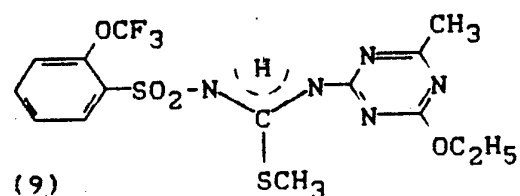
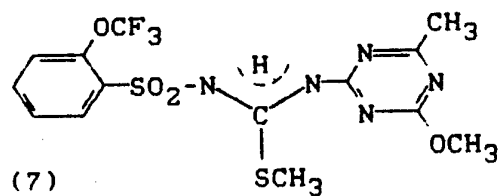
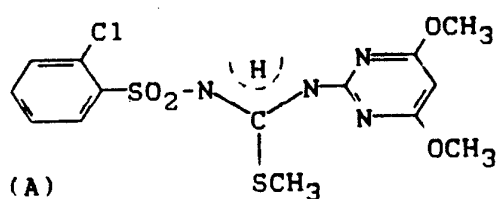
100% = totale Vernichtung

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele (7) und (9) eine sehr gute Verträglichkeit in Kulturpflanzen wie z. B. Mais und Weizen und gleichzeitig eine größere Wirksamkeit gegen Unkräuter wie z. B. Matricaria, Chenopodium und Polygonum als die Vergleichsverbindung (A).

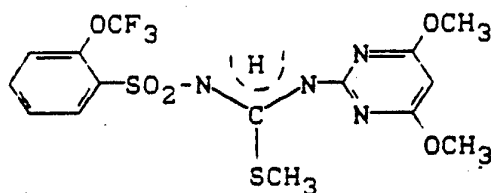
Tabelle B

Post-emergence Test / Gewächshaus

Wirkstoff	Wirkstoff-							
	aufwand							
	kg/ha	Mais	Weizen	Chenopodium	Matricaria	Polygonum	Sinapis	
(A)								
(Bekannt)	0,5	0	0	40	0	10	80	
(7)	0,25	0	0	100	100	100	100	
(9)	0,5	0	0	100	100	70	100	

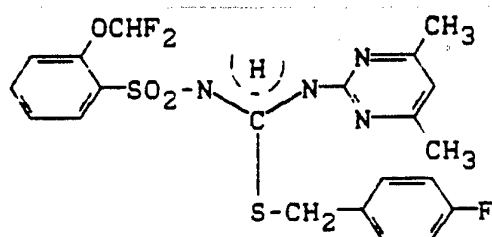


Herstellungsbeispiele



(Verfahren [a])

Eine Suspension von 3,0 g (0,1 Mol) Natriumhydrid (in Öl) wird unter Rühren zu einer Mischung aus 7,8 g (0,05 Mol) 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin gegeben und das Gemisch wird 12 Stunden bei 20°C gerührt. Dann werden 17,3 g (0,05 Mol) N-(2-Trifluormethoxy-benzolsulfonyl)-S', S''-dimethyl-iminodithiokohlensäureester portionsweise so zum Reaktionsgemisch gegeben, daß die Reaktionstemperatur nicht über 40°C steigt. Nach fünfständigem Rühren bei 20°C wird 1 l Eiswasser dazugegeben und filtriert. Das Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, das hierbei kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert, in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 8,8 g (38,9% der Theorie) N'-(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-N''-(2-trifluormethoxy-benzolsulfonyl)-S-methyl-isothioharnstoff als weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 137°C.

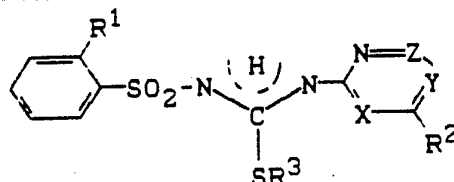


(Verfahren [b])

Eine Mischung aus 6,1 g (0,01 Mol) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-methoxy-N''', N''''-bis-(2-difluormethoxy-benzolsulfonyl)-guanidin, 1,1 g (0,02 Mol) Natriummethylat, 2,8 g (0,02 Mol) 4-Fluorbenzylmercaptan und 20 ml Ethanol wird 15 Stunden bei 60°C gerührt. Anschließend wird mit Eisessig angesäuert, in Methylenchlorid aufgenommen, 2 mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt.

Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 1,3 g ((27% der Theorie) N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-(2-difluormethoxy-benzolsulfonyl)-S-(4-fluor-benzyl)-isothioharnstoff vom Schmelzpunkt 156°C.

Analog Beispiel 1 und 2 können die folgenden Verbindungen der Formel (I)



(I)

erhalten werden:

Tabelle 1

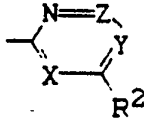
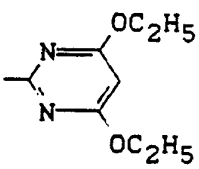
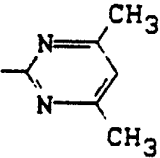
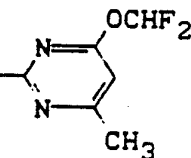
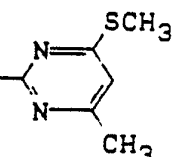
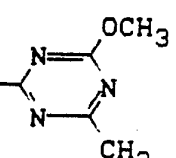
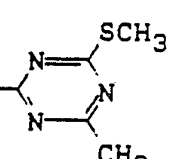
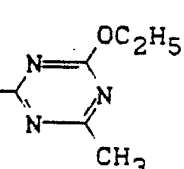
5	Beisp. Nr.	R ¹	R ³		Fp [°C]
10	3	-OCF ₃	CH ₃		190
15	4	-OCF ₃	CH ₃		122
20	5	-OCF ₃	CH ₃		91
25	6	-OCF ₃	CH ₃		139
30	7	-OCF ₃	CH ₃		120
35	8	-OCF ₃	CH ₃		142
	9	-OCF ₃	CH ₃		103

Tabelle 1 - Fortsetzung

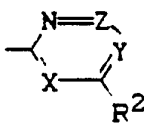
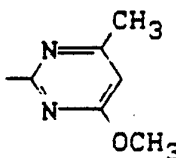
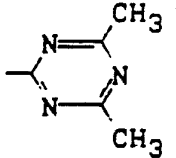
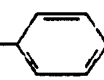
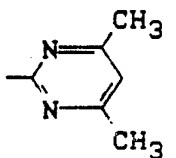
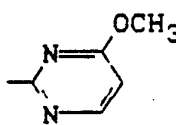
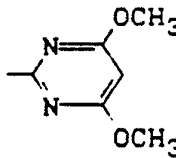
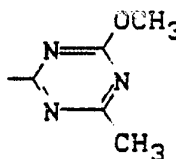
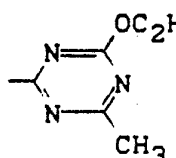
5	Beisp.		R ³		Fp [°C]
	Nr.	R ¹			
10	10	-OCF ₃	CH ₃		138
	11	-OCF ₃	CH ₃		117
20	12	-OCHF ₂	-CH ₂ - 		167
	13	-OCF ₃	CH ₃		105
30	14	-OCH ₂ CH ₂ Cl	CH ₃		
	15	-OCH ₂ CH ₂ Cl	CH ₃		
35	16	-OCH ₂ CH ₂ Cl	CH ₃		

Tabelle 1 - Fortsetzung

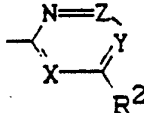
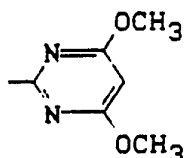
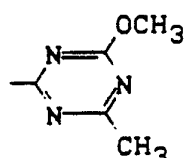
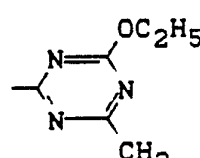
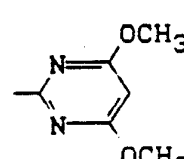
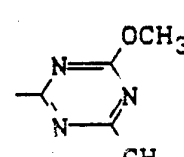
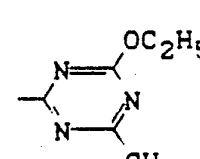
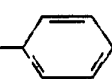
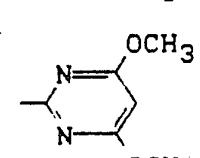
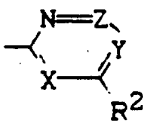
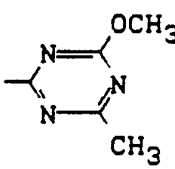
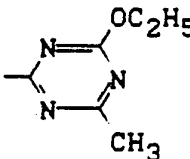
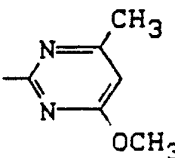
5	Beisp.		R ³		Fp [°C]
	Nr.	R ¹			
10	17	-OCF ₃	-CH ₂ COOCH ₃		
	18	-OCF ₃	-CH ₂ COOCH ₃		
20	19	-OCF ₃	-CH ₂ COOCH ₃		
	20	-OCHF ₂	CH ₃		
25	21	-OCHF ₂	CH ₃		
	22	-OCHF ₂	CH ₃		
35	23	-OCF ₃	-CH ₂ - 		

Tabelle 1 - Fortsetzung

5	Beisp. Nr.	R ¹	R ³		Fp [°C]
10	24	-OCF ₃	-CH ₂ - 		
15	25	-OCF ₃	-CH ₂ - 		
20	26	-OCF ₃	-C ₂ H ₅		108
25					
30					
35					