



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8204635**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Sulfonamiden met herbicide werking.**

⑤1 Int.Cl.³: A01N 47/28, C07D 247/00, C07D 251/02, C07D 253/02.

⑦1 Aanvrager: Sandoz A.G. te Bazel, Zwitserland.

⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8204635.

②2 Ingediend 30 november 1982.

③2 Voorrang vanaf 3 december 1981.

③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8136459 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 1 juli 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Sulfonamiden met herbicide werking.

5 De uitvinding heeft betrekking op nieuwe amino-sulfonylureumderivaten, hun toepassing als herbiciden, landbouwpreparaten voor het vergemakkelijken van een dergelijke toepassing en het bereiden van de nieuwe verbindingen en de preparaten volgens de uitvinding.

10 Van vele alkyl- en arylsulfonylureumverbindingen is vermeld dat ze een herbicide werking bezitten. Aminosulfonylureumverbindingen zijn tot nu toe echter niet voor toepassing als herbiciden voorgesteld; van vele ervan is bekend dat ze een farmakologische, in het bijzonder hypoglycaemische, werking bezitten. De nieuwe aminosulfonylureumverbindingen volgens de uitvinding bezitten waardevolle herbicide eigenschappen. Ze werden gemakkelijk uit betrekkelijk goedkope uitgangsmaterialen verkregen.

15 De onderhavige uitvinding verschaft nieuwe amino-sulfonylureumderivaten die tot de groep bestaande uit 1-diazinyl- of 1-triazinyl-3-aminosulfonylureum, 1-diazinyl- of 1-triazinyl-2-alkyl-3-aminosulfonyl-isoureum en hun overeenkomstige isothioureumderivaten, hierna aangeduid als verbindingen volgens de uitvinding, behoren.

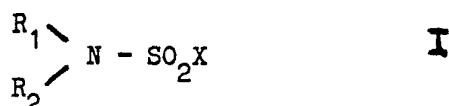
20 Een aanbevolen ondergroep van de verbindingen volgens de uitvinding zijn 1-diazinyl- of 1-triazinyl- 3-aminosulfonylureum.

25 De diazine- en triazinesubstituent en de aminogroep van de aminosulfonylsubstituent van de verbindingen volgens de uitvinding kan ongesubstitueerd zijn of door substituenten die op landbouwgebied aanvaardbaar zijn zijn gesubstitueerd. De aminogroep van de aminosulfonylsubstituent kan daarbij eveneens deel uitmaken van een heterocyclische ring.

30 Geschikte di- of triazinesubstituenten zijn onder andere ongesubstitueerde, mono- of digesubstitueerde hetero-

ringen van de groep 2-pyrimidinyl, 4-pyrimidinyl, 1,3,5-triazine-2-yl en 1,2,4-triazine-3-yl; aanbevolen heteroringen behoren tot de groep bestaande uit 2-pyrimidinyl en 1,3,5-triazine-2-yl, in het bijzonder de laatste.

5 Een bijzondere groep verbindingen volgens de uitvinding zijn die met formule



10 waarin R_1 en R_2 , onafhankelijk van elkaar, een waterstofatoom, een cyaangroep, een C_{1-6} -alkoxy-CO groep of een ongesubstitueerde of gesubstitueerde koolwaterstofgroep gekozen uit alkyl met 1-6 koolstofatomen, alkenyl met 2-6 koolstofatomen, alkinyl met 2-6 koolstofatomen, cycloalkyl met 3-7 koolstofatomen of fenyl voorstelt, of waarin R_1 en R_2 tezamen met het stikstofatoom
15 waaraan ze zijn gebonden een verzadigde heterocyclische 5- tot 7-ring vormen, X een groep G_1 met formule $NR_3-CO-NR_4R_5$ voorstelt of een groep G_2 met formule $N=C(AR_6)-NR_4R_5$ is, R_3 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1-5 koolstofatomen weergeeft, R_4 een 4- R_7 -6- R_8 -pyrimidine-2-yl-, 2- R_7 -6- R_8 -pyrimidine-4-yl-, 4- R_7 -6- R_8 -1,3,5-triazine-2-yl- of 5- R_7 -6- R_8 -1,3,4-triazine-2-ylgroep voorstelt, R_5 een waterstofatoom of
20 een alkylgroep met 1-5 koolstofatomen weergeeft, R_6 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1-5 koolstofatomen is, R_7 en R_8 , onafhankelijk van elkaar, een waterstof- of halogeenatoom, een alkylgroep met 1-5 koolstofatomen, een halogeenalkylgroep met 1-5 koolstofatomen, een alkoxygroep met 1-5 koolstofatomen, een alkylthiogroep met 1-5 koolstofatomen, een C_{1-5} alkoxy- C_{1-5} alkylgroep, een NH_2 groep, een C_{1-5} alkyl-NH- of di(C_{1-5} alkyl)N-groep voorstellen en A = O of S.
30 Geschikte betekenissen van een alkylgroep met 1-6 koolstofatomen voor R_1 en R_2 zijn bijvoorbeeld alkylgroepen met 1-5 koolstofatomen, in het bijzonder alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen, ^{als}zo/ de methyl-, ethyl-, n.propyl- en iso-propylgroep.

35 Geschikte alkenyl- of alkinylgroepen met 2-6 koolstof-

atomen voor R_1 en R_2 zijn bijvoorbeeld alkenyl- en alkinyl-
groepen met 3-5 koolstofatomen die een dubbele of drievoudige
binding op de β, γ -plaats van het stikstofatoom bezitten
waaraan ze zijn gehecht.

5 Geschikte betekenissen van cycloalkylgroepen met
3-7 koolstofatomen voor R_1 en R_2 zijn bijvoorbeeld een cyclo-
pentyl- of cyclohexylgroep.

 Geschikte substituenten van de koolwaterstof-
betekenissen R_1 en R_2 zijn bijvoorbeeld halogeen, cyaan,
10 trifluormethyl, nitro, fenyl, di- C_{1-3} alkylamino, acyl, hydroxyl
of SH in vrije vorm of in een veretherde of veresterde vorm en
de carboxylgroep in vrije vorm of in veresterde vorm en, van de
cyclische koolwaterstofbetekenissen van R_1 en R_2 , eveneens
alkylgroepen met 1-5 koolstofatomen en halogeenalkylgroepen met
15 1-5 koolstofatomen.

 Zijn de koolwaterstofgroepen voor R_1 en/of R_2
gesubstitueerd, dan bevatten ze bij voorkeur één substituent.
Is of bevat deze substituent een alkylgroep met 1-5 koolstofatomen,
dan is een dergelijke alkylgroep bijvoorbeeld de methyl- of
20 ethylgroep.

 Zijn de koolwaterstofgroepen voor R_1 en/of R_2 door
acyl gesubstitueerd, dan is een dergelijke acylgroep bijvoorbeeld
een alkanoylgroep met 2-5 koolstofatomen, zoals een acetyl- of
benzoylgroep.

25 Zijn de koolwaterstofgroepen voor R_1 en/of R_2 door
OH of SH in veretherde of door $COOH$ in veresterde vorm/^{ge₂}substitueerd,
dan zijn dergelijke substituenten bijvoorbeeld alkoxygroepen met
1-5 koolstofatomen, zoals de methoxygroep, t. C_4H_9S -groep of
fenoxygroep resp. een C_{1-5} alkoxy-, carbonylgroep, zoals een
 $COOCH_3$ - of $COOC_2H_5$ -groep.

30 Geeft NR_1R_2 een verzadigde heterocyclische 5- t/m 7-
ring weer, dan kan deze 1 of 2 extra heteroatomen gekozen uit
de groep bestaande uit O, S of N bevatten, waarbij eventuele
extra stikstofatomen waterstof, alkyl met 1-5 koolstofatomen
35 (bijvoorbeeld methyl) of acyl met 1-5 koolstofatomen (bijvoor-

beeld formyl of alkanoyl, zoals acetyl) bevatten. Geschikte voorbeelden van dergelijke heterocyclische groepen met formule NR_1R_2 zijn bijvoorbeeld pyrrolidine-1-yl, piperidine-1-yl, (thio) morfolino, 4- CH_3 -piperazine-1-yl en perhydroazepine-1-yl.

Geschikte alkylgroepen met 1-5 koolstofatomen voor R_3 , R_5 en R_6 zijn bijvoorbeeld alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen, zoals de methylgroep.

Zijn of bevatten R_7 en/of R_8 alkylgroepen met 1-5 koolstofatomen, dan bevat een dergelijke alkylgroep bijvoorbeeld 1-3 koolstofatomen, bijvoorbeeld 1 of 2 koolstofatomen.

Stellen R_7 en/of R_8 een C_{1-5} alkoxy- C_{1-5} alkylgroep voor, dan bevat een dergelijke groep bij voorkeur 2-4 koolstofatomen.

Geven R_7 en/of R_8 een halogeenalkylgroep weer, dan is een dergelijke groep bij voorkeur een trifluormethyl- of chloor-methylgroep.

Bevatten R_1 , R_2 of X eventueel halogeen, dan is dit fluor, chloor of broom.

Aanbevolen verbindingen met formule 1 hebben één of meer van de volgende kenmerken: X stelt een groep G_1 voor, R_1 geeft een waterstofatoom of een onvertakte alkylgroep met 1-3 koolstofatomen weer, R_2 is een allyl-, propinyl-, onvertakte alkylgroep met 1-3 koolstofatomen of een 2-cyaanethylgroep, R_3 stelt een waterstofatoom voor, R_4 geeft een 4,6-dimethyl-pyrimidine-2-yl- of 4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl, in het bijzonder de laatste groep, weer en R_5 is een waterstofatoom.

Afhankelijk van de betekenissen van de substituenten van de verbindingen volgens de uitvinding, kunnen dergelijke verbindingen zure en/of basische functies bevatten. De verbindingen volgens de uitvinding kunnen derhalve zowel in vrije vorm als in zoutvorm aanwezig zijn, bijvoorbeeld in een alkali-metaalzoutvorm, ammoniumzoutvorm en zuuradditiezoutvorm.

Een eventuele zoutvorm van de verbindingen volgens de

uitvinding bevindt zich bij voorkeur in de vorm van een voor landbouwdoeleinden aanvaardbare zoutvorm.

De zoutvormen van de verbindingen volgens de uitvinding kunnen op een gebruikelijke wijze uit de overeenkomstige vrije vorm worden bereid en omgekeerd.

De uitvinding verschaft eveneens werkwijzen voor het bereiden van de verbindingen volgens de uitvinding.

De 1-diazinyl- en 1-triazinyl-3-aminosulfonyl-ureumderivaten volgens de uitvinding kunnen worden verkregen door ureumcondensatie van het geschikte isocyanaat of carbamaat, of een reaktief derivaat daarvan met het overeenkomstige amine (analoog aan de hierna beschreven werkwijze a), of door reactie van het geschikte chloorsulfonylureum met het overeenkomstige amine (analoog aan de hierna beschreven werkwijze b)) of door oxydatie van het overeenkomstige isothioureum. De 1-diazinyl- en 1-triazinyl-2-alkyl-3-amino-sulfonylisoureum- en isothioureum-verbindingen volgens de uitvinding kunnen worden verkregen door reactie van het geschikte N-aminosulfonylcarbonimidinezuur, het overeenkomstige dithiozuur of een ester van dergelijke zuren met het overeenkomstige amine (als aangegeven voor de hierna volgende werkwijze c)).

De verbindingen met formule I worden dientengevolge volgens de volgende werkwijzen verkregen, welke omvatten:

a) het bereiden van een verbinding met formule

$$R_1R_2N-SO_2G_1, \quad \text{Ia}$$
waarin R_1 , R_2 en G_1 de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben, door reactie onder ureumcondensatiereactieomstandigheden van een verbinding met formule

$$R_1R_2N-SO_2-NR_9X_1, \quad \text{II}$$
waarin R_1 en R_2 de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben en hetzij R_9 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1-5 koolstofatomen en X_1 een waterstofatoom of een carbonylgroep bevattend, functioneel reaktief derivaat van COOH voorstellen, of waarin R_9 en X_1 tezamen een $C=O$ groep vormen, met een verbinding met formule

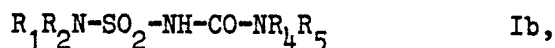


waarin R_4 een hiervoor gedefinieerde betekenis heeft en R'_9 en X'_1 de resp. voor R_9 en X_1 vermelde betekenissen hebben, onder de voorwaarde dat de binding met formule II of de ver-

5

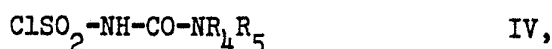
binding met de formule III een reaktief carbaminezuur of een isocyanaat is, of

b) het bereiden van een verbinding met formule



waarin R_1 , R_2 , R_4 en R_5 de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben, door reactie van een verbinding met formule

10



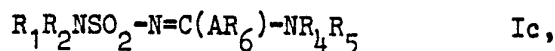
waarin R_4 en R_5 de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben, met een amine met formule



waarin R_1 en R_2 de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben, of

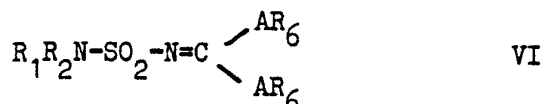
15

c) het bereiden van een verbinding met formule



waarin R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_6 en A de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben, door reactie van een verbinding

20



waarin R_1 , R_2 , A en R_6 de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben, met een verbinding met formule

25

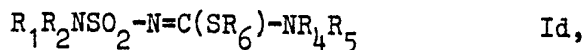


waarin R_4 en R_5 de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben,

d) het bereiden van een verbinding met formule Ib

(zoals hiervoor gedefinieerd) door oxydatie van een verbinding met formule

30



waarin R_1 , R_2 , R_4 , R_5 en R_6 de hiervoor gedefinieerde betekenissen hebben.

Werkwijze a) kan op een gebruikelijke wijze, onder omstandigheden die bekend zijn voor de synthese van ureum uitgaande van een reaktief carbaminezuurderivaat of een

35

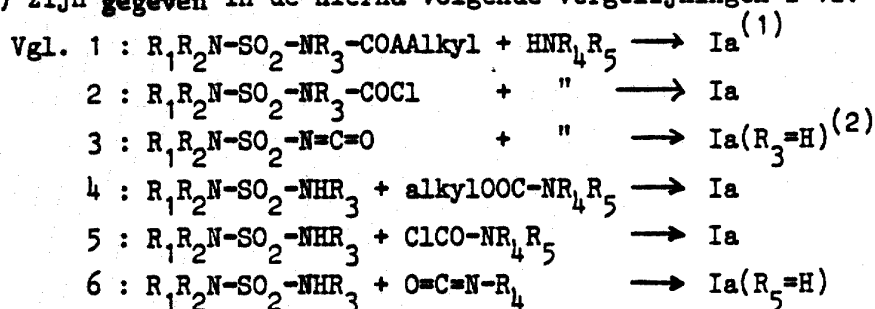
isocyanaat, worden uitgevoerd. Geschikte reaktieve carbaminezuur-derivaten van een verbinding met formule II en formule III zijn bijvoorbeeld de overeenkomstige esters van carbaminezuur, zoals de methyl- of ethylester, of de overeenkomstige zuur-

5

halogeniden, zoals het carbamoylchloride.

Voorbeelden van de betreffende reacties bij het bereiden van de verbindingen met formule Ia volgens werkwijze a) zijn gegeven in de hierna volgende vergelijkingen I-VI.

10



15

(1) Ia = verbinding met formule Ia

(2) Ia(R₃=H) = verbinding met formule Ia, waarin R₃=H.

De reacties weergegeven door de hiervoor gegeven vergelijkingen I-VI worden geschikt in een inert, aprotisch, organisch oplosmiddel, zoals aceton, ethylacetaat, methyleen-

20

chloride, tetrahydrofuran of acetonitril, uitgevoerd. Ze verlopen geschikt bij temperaturen van kamertemperatuur tot de terugvloei temperatuur en bij normale druk.

De reacties weergegeven door de vergelijkingen 1, 2, 4 en 5 worden bij voorkeur in aanwezigheid van een base, zoals

25

een alkalimetaalhydride, alkoholaat, carbonaat (bijvoorbeeld NaH, K₂CO₃, Na₂CO₃) of een aromatisch, alifatisch of heterocyclisch amine (bijvoorbeeld triethylamine, pyridine of piperidine) uitgevoerd.

30

Werkwijze b) kan op een gebruikelijke wijze onder de omstandigheden die bekend zijn voor de synthese van sulfon- amiden uitgaande van de overeenkomstige sulfonylchloriden en amiden worden uitgevoerd. De reactie verloopt bij voorkeur in een oplosmiddelbad onder de reactieomstandigheden inert is, bijvoorbeeld een ether, zoals tetrahydrofuran.

35

In het algemeen verloopt de reactie gemakkelijk bij

kamertemperatuur, zodat gewoonlijk geen verhitten nodig is.
Werkwijze b) is bijzonder geschikt voor de synthese van ver-
bindingen met formule Ib, waarin R_1 en/of R_2 een waterstofatoom
voorstellen. De verbindingen met formule IV die nieuw zijn
5 (en eveneens deel uitmaken van de uitvinding) worden geschikt
in situ bereid, bijvoorbeeld door reactie van $ClSO_2-N=C=O$ met
het overeenkomstige amine met formule VII.

Werkwijze c) kan op een gebruikelijke wijze, onder
de omstandigheden die bekend zijn voor de synthese van isourea
10 of isothioureum uit het overeenkomstige carbonimidine- of
carbonimidodithiozuur of ester, worden uitgevoerd. De aminen met
formule VII worden bij voorkeur in anionogene vorm toegepast.
Een dergelijk anion kan worden verkregen door reactie van een
verbinding met formule VII met een alkalimetaalbase, bijvoor-
15 beeld NaH. Werkwijze c) ^{wordt} bij voorkeur in een inert, aprotisch
oplosmiddel, bijvoorbeeld een ether, zoals tetrahydrofuran, in
dimethylformamide of dimethylaceetamide uitgevoerd.

In het algemeen kan werkwijze c) bij kamertemperatuur
worden uitgevoerd.

20 De oxydatie van de verbindingen met formule Id tot
verbindingen met formule Ib volgens werkwijze d) kan worden
uitgevoerd volgens methoden die in de stand der techniek voor
de oxydatie van isothioureum tot het overeenkomstige ureum
bekend zijn. Voorbeelden van geschikte oxydatiemiddelen zijn
25 mercuri-oxyde-boriumtrifluorideetheraat, mercurichloride-calcium-
carbonaat en perzuren.

De verbindingen met formule Ib worden bij voorkeur
volgens werkwijze b) bereid.

30 De verbindingen met formule I kunnen door volgens op
gebruikelijke wijze opwerken van het reaktiemengsel waarin ze
worden gevormd worden gewonnen.

Voor zover het bereiden van het uitgangsmateriaal
niet hierin is beschreven, zijn deze verbindingen bekend, of
kunnen volgens bekende methoden of op een wijze die overeenkomt
35 met werkwijzen die hierin zijn beschreven of met bekende

werkwijzen worden verkregen en gezuiverd.

De verbindingen volgens de uitvinding zijn bruikbaar als herbiciden, waarbij hierin gebruikte uitdrukking herbicide duidt op een verbinding die de groei van planten bestrijdt of regelt. Met planten wordt kiemende zaden, uitkomende zaailingen en gevestigde vegetatie, waaronder de delen onder de grond, bedoeld.

De bruikbare herbicide werking van de verbindingen volgens de uitvinding is o.a. geïndiceerd door de schade veroorzaakt door zowel één-zaadlobbige als tweezaadlobbige onkruidsoorten, zoals Lepidium sativum, Avena sativa, Agrostis Alba en Lolium perenne bij proeven met onderzoekdoseringen die equivalent zijn aan een toedieningshoeveelheid van 1,4-5,6 kg/ha bij toediening zowel voor als na het uitkomen. Gezien hun herbicide werking zijn de verbindingen volgens de uitvinding geïndiceerd voor toepassing bij het bestrijden van tweezaadlobbige en grasachtige onkruidsoorten, zoals bevestigd wordt door verder onderzoek met representatieve verbindingen in onderzoekdoseringen equivalent aan een toedieningshoeveelheid van 0,2-5,0 kg actieve bestanddelen, bijvoorbeeld onderzoekdoseringen equivalent aan een hoeveelheid van 0,2; 1,9 en 5,0 kg actief bestanddeel per hectare, bij tweezaadlobbige onkruidsoorten, zoals Amaranthus retroflexus, Capsella bursa-pastoris Chenopodium alba, Stellaria media, Senecio vulgaris, Galium aparine, Portulaca spp. en Abutilon spp. en grasachtige onkruidsoorten, zoals Agropyron repens, Agrostis alba, Alopecurus myosuroides, Apera spica venti, Avena fatua, Echinochloa crus-galli, Lolium perenne, Sorghum halepense, Digitaria sanguinalis, Setaria italica, Leptochloa dubia en Panicum spp.

De verbindingen volgens de uitvinding zijn relatief minder toxisch voor gewassen, bijvoorbeeld grasachtige gewassen, zoals kleine graansoorten (tarwe, barleygerst, bovenlands rijst, paddy-rijst) of graan (mais) of tegen breedbladige gewassen, zoals sojabonen, katoen, wortelen, suikerbieten, aardappelen, alfalfa, zonnebloemen of vlas, dan tegen onkruidsoorten. De

verbindingen volgens de uitvinding zijn daardoor eveneens geïndiceerd voor toepassing als selectieve herbiciden in een gebied met gewassen.

5 Deze selectieve herbicide werking van de verbindingen volgens de uitvinding wordt bijvoorbeeld waargenomen na de toepassing voor het uitkomen in een gebied met gewassen, waaronder kleine graansoortgewassen, zoals tarwe of rijst, koren, aardappelen, sojabonen, zonnebloemen en katoen. De selectieve herbicide werking van de verbindingen volgens de uitvinding wordt eveneens opgemerkt na toepassing na het uitkomen op een gebied met gewassen waaronder o.a. koren, aardappelen, sojabonen en gewassen met een kleine korrel, zoals tarwe en rijst, vallen. Deze selectieve herbicide werking na het uitkomen is in het bijzonder doeltreffend bij koren, tarwe, 15 rijst en sojabonen.

De onderhavige uitvinding verschaft dus eveneens een werkwijze voor het bestrijden van onkruidsoorten in een gebied, bij voorkeur een gebied met gewassen zoals hiervoor beschreven, welke omvat het aanbrengen van een herbicidaal 20 doeltreffende hoeveelheid van één of een aantal verbindingen volgens de uitvinding op dit gebied.

Voor algemene herbicidale evenals voor selectieve herbicidale toepassing van verbindingen volgens de uitvinding zal de ter verkrijging van het gewenste effect toe te passen 25 hoeveelheid variëren, afhankelijk van het speciale gewas, indien voor selectieve toepassing gebruikt, en andere standaardvariabelen, zoals de toegepaste verbinding, wijze van toediening, behandelingsomstandigheden enz. De geschikte toe te passen hoeveelheden kunnen volgens routinemethoden door deskundigen worden bepaald, 30 of door de werking van de verbindingen volgens de uitvinding te vergelijken met standaardverbindingen waarvoor de toe te passen hoeveelheid bekend is, bijvoorbeeld door proeven in kassen, worden vastgesteld. In het algemeen worden echter gewoonlijk bevredigende resultaten verkregen indien de verbinding wordt toegepast in 35 een hoeveelheid die ligt in het traject van ongeveer 0,1 tot 5 kg/ha, bij voorkeur van ongeveer 0,2 tot 2 kg/ha, in het

bijzonder van 0,5 tot 1,0 kg/ha, welke toediening indien nodig kan worden herhaald. Bij toepassing in een gebied met gewassen, zal de toe te passen hoeveelheid bij voorkeur niet groter zijn dan 2 kg/ha.

5 De hiervoor aangeduide uitkomingstijd houdt verband met de onkruidsoorten. Bij selectieve toepassing na het uit-
komen, kunnen de verbindingen volgens de uitvinding voor het
uitkomen van de gewassen worden toegediend, doch het verdient
in het algemeen aanbeveling ze na het uitkomen van zowel de
10 onkruidsoorten als de gewassen toe te passen.

De verbindingen volgens de uitvinding kunnen en worden bij voorkeur toegepast als preparaten met een herbicide werking, desgewenst tezamen met herbicidaal doeltreffende verdunningsmiddel(len). Geschikte preparaten bevatten 0,01-
15 99 gew.% actief bestanddeel, 0-20 % herbicidaal aanvaardbaar oppervlakte actief middel en 1-99,99 % vaste of vloeibare verdunningsmiddel(len). Grotere verhoudingen van oppervlakte actief middel tot actief bestanddeel zijn soms gewenst en deze worden verkregen door opnemen in het preparaat of door
20 mengen in een tank. De toepassingsvormen van het preparaat bevatten in het algemeen tussen 0,01 en 25 gew.% actief bestanddeel. Lagere of hogere gehalten actief bestanddeel kunnen natuurlijk aanwezig zijn, afhankelijk van het beoogde doel en de fysische eigenschappen van de verbinding. Geconcentreerde vormen van het preparaat, waarvan het de bedoeling is
25 dat ze voor toepassing worden verdund, bevatten in het algemeen tussen 2 en 90 gew.%, bijvoorkeur tussen 10 en 80 gew.%, actief bestanddeel.

Onder bruikbare preparaten van de verbindingen volgens
30 de uitvinding vallen poeders, korrels, persstukjes, geconcentreerde suspensies, bevochtigbare poeders, emulgeerbare concentraten enz. Ze worden op een gebruikelijke wijze verkregen, bijvoorbeeld door de verbindingen volgens de uitvinding te mengen met één of een aantal verdunningsmiddelen. Meer in het bijzonder
35 worden de vloeibare preparaten verkregen door de bestanddelen

te mengen, fijne, vaste preparaten door mengen en gewoonlijk fijnmaken, suspensies door vochtig malen en capsules en persstukjes door het actieve materiaal op van te voren gevormde, korrelvormige dragers te sproeien of volgens agglomeratiemethoden.

5 Het is ook mogelijk de verbindingen volgens de uitvinding in microgeëncapsuleerde vorm toe te passen.

 In de preparaten met herbicide werking kunnen op herbicide gebied aanvaardbare toevoegsels worden gebruikt teneinde de werking van het actieve bestanddeel te verbeteren en opschuimen, vorming van koek en corrosie te verminderen.

10 Een hierin toegepast oppervlakte actief middel is een herbicidaal aanvaardbaar materiaal dat emulgeerbaarheid, spreiding, bevochtiging, dispergeerbaarheid of andere oppervlak modificerende eigenschappen bijdraagt of verleent.

15 Voorbeelden van oppervlakte actieve middelen zijn natriumligninesulfonaat en laurylsulfaat.

 Hierin toe te passen verdunningsmiddelen zijn een vloeibaar of vast, herbicidaal aanvaardbaar, materiaal dat gebruikt wordt om een geconcentreerd materiaal tot een bruikbare of gewenste sterkte te verdunnen. Voor poeders of korrels kan het bijvoorbeeld talk, kaoline of diatomeeënaarde, voor vloeibare, geconcentreerde vormen bijvoorbeeld een koolwaterstof, zoals xyleen of een alcohol, zoals isopropanol en voor vloeibare toepassingsvormen onder andere water of dieselolie zijn.

25 De preparaten volgens de uitvinding kunnen eveneens andere verbindingen met een biologische werking bevatten, bijvoorbeeld verbindingen met overeenkomstige of complementaire herbicide werking, zoals fenoxyl-azijnzuur of fenoxypionzuur, bijvoorbeeld mecoprop, of een ureumderivaat, bijvoorbeeld linuron of metoxuron, of ioxynil, of diclofop-methyl, of verbindingen met antidotale, fungicide of insecticide werking.

30 Hierna zullen specifieke voorbeelden van preparaten met een herbicide werking worden beschreven.

35 Voorbeeld A: Bevochtigbaar poeder.

 25 delen van een verbinding volgens de uitvinding

bijvoorbeeld de verbinding van het hierna volgende voorbeeld 1, werden gemengd en fijngemaakt met 25 delen synthetische, fijne siliciumdioxide, 2 delen natriumlaurylsulfaat, 3 delen natriumligninesulfaat en 45 delen fijn verdeelde kaoline, totdat de gemiddelde deeltjesgrootte ongeveer 5 micron bedroeg. Het verkregen, bevochtigbare poeder werd voor de toepassing als een sproeivloeistof met de gewenste concentratie met water verdund.

Voorbeeld B: Geconcentreerde emulsie

25 delen van een verbinding volgens de uitvinding, bijvoorbeeld de verbinding van het hierna volgende voorbeeld 1, 65 delen xyleen en 10 delen emulgator (bijvoorbeeld ATLOX 4851 B, een mengsel van calciumalkylarylsulfonaat en een gepolyethoxyleerd triglyceride van Atlas Chemie GmbH) werden goed gemengd totdat een homogene oplossing werd verkregen. De verkregen geconcentreerde emulsie werd voor de toepassing verdund met water.

Voorbeeld C: Korrels

5 kg van een verbinding volgens de uitvinding, bijvoorbeeld de verbinding van het hierna volgende voorbeeld 1, werden opgelost in 15 l methyleenchloride. Deze oplossing werd vervolgens toegevoegd aan 95 kg attapulgietskorrrels (mesh afmetingen 24/28 mesh/inch) en goed gemengd. Daarna werd het oplosmiddel onder verminderde druk afgedestilleerd.

In de volgende voorbeelden zijn de temperaturen opgegeven in °C.

Voorbeeld 1:

N-(diethylaminosulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl) ureum (werkwijze b)

Aan een suspensie van 7 g (0,05 mol) 2-methoxy-4-methyl-6-amino-triazine in 100 ml tetrahydrofuran, die tot -5°C was afgekoeld, werden langzaam 4,5 ml (0,05 mol) chloorsulfonyl-isocynaat toegevoegd. Men verkreeg een licht geelachtige oplossing, die 10 uren bij kamertemperatuur werd geroerd.

Bij kamertemperatuur druppelde men aan deze oplossing 8 g (0,11 mol) diethylamine opgelost in 10 ml tetrahydrofuran toe en roerde het reactiemengsel daarna 3 uren bij

kamertemperatuur. Men zoog het neerslag af, loste het op in CH_2Cl_2 , waste de oplossing met water, droogde en dampte droog. Daarna werd het residu gechromatografeerd over silicagel met een mengsel van CH_2Cl_2 en aceton (90:10) als mobiele fase en kristalliseerde tenslotte uit uit een mengsel van CH_2Cl_2 , diethylether en n-hexaan, waardoor de in de titel genoemde verbinding in de vorm van witte kristallen met een smeltpunt van 143-145°C werd verkregen.

Voorbeeld 2:

10 N-[(2-cyaanethyl)-methylamino7sulfonyl-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl)-ureum.

Men voegde aan een suspensie van 56 g (0,4 mol) 2-methoxy-4-methyl-6-aminotriazine in 650 ml 1,2-dimethoxyethaan (suspensie bereid in een stikstofatmosfeer) gedurende 35 min. en bij een temperatuur van 5°C een oplossing van 35 ml (0,4 mol) chloorsulfonylisocyanaat in 10 ml 1,2-dimethoxyethaan toe.

De aldus verkregen, lichtgele oplossing werd onder koelen met ijs gedurende 1,5 uur geroerd en daarna, gedurende 1,5 uren en bij een temperatuur tussen 2 en 5°C, toegedruppeld aan een oplossing van 69 g (0,82 mol) 3-methylamino-propionitril in 150 ml 1,2-dimethoxyethaan. Vervolgens werd het reaktiemengsel 1 uur onder koelen met ijs en 2 uren bij kamertemperatuur (24°C) geroerd, daarna uitgegoten op 8 l ijswater en vervolgens werden hieraan 400 ml 2N zoutzuur toegevoegd.

Na 45 min. goed roeren werd de witte suspensie afgezogen, gewassen met water en onder verminderde druk bij 40°C gedroogd. De aldus verkregen, in de titel genoemde, verbinding heeft een smeltpunt van 134-137°C.

30 Voorbeeld 3:

N-[(2-chloorethyl)-methylaminosulfonyl7-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl)ureum

Onder zorgvuldige uitsluiting van vocht (de inrichting werd gespoeld met droge stikstof) werd een oplossing van 4,4 ml (0,05 mol) chloorsulfonylisocyanaat in 10 ml absolute

1,2-dimethoxyethaan binnen 10 min. en bij een temperatuur van 0°C onder roeren toegedruppeld aan een suspensie van 7 g (0,05 mol) 2-methoxy-4-methyl-6-aminotriazine in 80 ml absolute 1,2-dimethoxyethaan. Men roerde nog 1 uur bij 0°C tot dat een lichtgele oplossing werd gevormd. Deze oplossing werd bij 0°C toegevoegd aan een suspensie van 13,3 g (0,102 mol) 2-chloor-N-methylethylamino.hydrochloride in 50 ml absolute 1,2-dimethoxyethaan en aan dit mengsel (kolf bij 0°C) werden binnen 30 min. 10,3 g (0,102 mol) triethylamine in 30 ml absolute 1,2-di-methoxy-ethaan toegedruppeld. Het mengsel werd vervolgens gedurende 4 uren bij kamertemperatuur geroerd en het oplosmiddel werd daarna onder de verminderde druk van een waterpomp afgedestilleerd. Het verkregen vaste residu werd opgelost in 200 ml water en met zoutzuur aangezuurd tot pH 3. De zure oplossing werd driemaal geextraheerd met 100 ml CH₂Cl₂ en de gecombineerde CH₂Cl₂ oplossingen werden gewassen met water (driemaal met 50 ml). De oplossing werd gedroogd, het oplosmiddel werd verdampt en het residu werd over een kolom van silicagel, onder toepassing van een mengsel van diethylether en aceton (9:1) als elutiemiddel, gechromatografeerd. De in de titel genoemde verbinding werd in de vorm van kleurloze kristallen, die uit tolueen kunnen worden herkristalliseerd, verkregen. Smeltpunt: 130°C.

Voorbeeld 4:

Volgens de werkwijze van een van de voorbeelden 1-3, onder toepassing van chloorsulfonylisocyaanaat en geschikte aminen met formules VII en V, werden de volgende verbindingen met formule Ib verkregen, waarin R₄ een 4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-ylgroep voorstelt, R₅ waterstof weergeeft en

R₁R₂N =

- 4.1 C₂H₅-NH; witte kristallen; smpt. 126-129° (ontl.)
- 4.2 anilino; wit, amorf; smpt. 146-148° (ontl.)
- 4.3 O-chlooranilino; wit, amorf, smpt. 65-85° (ontl.)
- 4.4 NH₂
- 4.5 CH₃NH

- 4.6 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$; smpt. 180-182°
 4.7 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}$; smpt. 159-161°
 4.8 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}$
 4.9 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}$
 5 4.10 cyclopentyl-NH
 4.11 cyclopentyl-N(CH₃); smpt. 91-92°
 4.12 cyclohexyl-NH
 4.13 cyclohexyl-N(CH₃); smpt. 168-172°
 4.14 allyl-NH; smpt. 112-114°
 10 4.15 allyl-N(CH₃); smpt. 129-130°
 4.16 2-propinyl-NH
 4.17 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)$; smpt. 151°
 4.18 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$
 4.19 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}$
 15 4.20 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$
 4.21 $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$; smpt. 120-123°
 4.22 $\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$
 4.23 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$; smpt. 97-99°
 4.24 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$; smpt. 153°
 20 4.25 NC-NH
 4.26 $\text{NC-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$; smpt. 128-130°
 4.27 $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$
 4.28 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-CH}_2\text{-NH}$; smpt.: 133-134°
 4.29 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)$; smpt. 109-112°
 25 4.30 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-NH}$
 4.31 pyrrolidino; smpt. 168-170°
 4.32 piperidino; smpt. 152-154°
 4.33 morfolino; smpt. 177-179° (ontl.)
 4.34 4-methyl-1-piperazinyl
 30 4.35 perhydroazepine-1-yl
 4.36 $\text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$; smpt. 141-144°
 4.37 $\text{N}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$; smpt. 132-134°
 4.38 $\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$; smpt. 130-131°
 4.39 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$; smpt. 159-161°
 35 4.40 $\text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$; smpt. 132-135°

- 4.41 $N(C_2H_5)CH_2CH_2CN$; smpt. 149-151°
- 4.42 $N(nC_3H_7)CH_2CN$; smpt. 126-128°
- 4.43 $N(i-C_3H_7)CH_2CH_2CN$; smpt. 157-159°
- 4.44 $NH-(O-CN-phenyl)$; smpt. 98°
- 4.45 $NH-(p.Cl-phenyl)$; smpt. 176°
- 4.46 $N(CH_3)CH_2CH_2C_6H_5$; smpt. 100°
- 4.47 $N(C_6H_5)CH_2C_6H_5$; smpt. 154°
- 4.48 $N(CH_3)CH_2C_6H_5$; smpt. 149°
- 4.49 $N(CH_3)CH \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow CN \end{matrix}$; smpt. 131-133°
- 4.50 $N(CH_3) \times CN$
- 4.51 $NH-CH_2CH_2CN$; smpt. 142° (ontl.)
- 4.52 $N(cyclopropyl)CH_2CH_2CN$; smpt. 108-112° (ontl.)
- 4.53 $N(cyclopentyl)CH_2CH_2CN$; smpt. 149-151°
- 4.54 $N(CH_3)-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CN}{\text{C}}}$
- 4.55 $N(CH_3) \wedge CN$; smpt. 164-166°
- 4.56 $N(CH_3) \times \swarrow CN$
- 4.57 $N(CH_3) \wedge \times CN$
- 4.58 $N(CH_2CH_2CN)_2$; smpt. 151-154°
- 4.59 $N(CH_3) \boxtimes CN$; smpt. 134-136°
- 4.60 $N(CH_3)CH_2-CHCl-CN$ (amorf)
- 4.61 $NH-CH_2CH_2(OCH_3)_2$; smpt. 135-138°
- 4.62 $NH-(CH_2)_3OCH_3$
- 4.63 $N(CH_3)CH_2CH_2COOCH_3$; smpt. 81-84°
- 4.64 $N(CH_3)CH_2CH_2COCH_3$
- 4.65 $NH-CH(COOCH_3)_2$; smpt. 129-131°
- 4.66 $NH-C(CH_3)=CH-COOCH_3$
- 4.67 $N(CH_3)CH_2COCH_3$
- 4.68 $NH-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$
- 4.69 $N(CH_3)CH_2CH_2-N(CH_3)_2$

- 4.70 $\text{NH}-(\text{o.COOCH}_2\text{H}_5\text{-phenyl})$; smpt. 145°
 4.71 $\text{NH}-(\text{o.OCH}_3\text{-phenyl})$; smpt. 166°
 4.72 $\text{NH}-(\text{o.NH}_2\text{-phenyl})$; smpt. 135°
 4.73 $\text{N}(\text{phenyl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; smpt. 116°
 4.74 $\text{NH}-(\text{m.CF}_3\text{-phenyl})$; smpt. 160°
 4.75 1,3-thiazolidine-3-yl; smpt. 136°
 4.76 thiomorfolino; smpt. 160°
 4.77 $\text{NH-t.C}_4\text{H}_9$; smpt. 200° (ontl.)
 4.78 $\text{NH-COOCH}_2\text{H}_5$
 4.79 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{H}_5$
 4.80 $\text{NH-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CN}$
 4.81 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; smpt. 90°
 4.82 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-}\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$; smpt. 114°
 4.83 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; smpt. 241°
 4.84 $\text{NH-CH}_2\text{-}\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$; Rf. 0,65 (in ethylacetaat op silicagel)
 4.85 $\text{N}(\text{i.C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; smpt. 132°
 4.86 $\text{NH-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{Cl}$
 4.87 $\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
 4.88 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$
 4.89 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$
 4.90 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CH=CHCl}$
 4.91 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CCl=CH}_2$
 4.92 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CH=CCl}_2$
 4.93 $\text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$
 4.94 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$
 4.95 $\text{NH}(2\text{-CH}_3\text{S-C}_6\text{H}_4)$
 4.96 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{S-C}_6\text{H}_5$

Voorbeeld 5

Volgens de werkwijze van een van de voorbeelden 1-3, onder toepassing van chloorsulfonylisocyanaat en een geschikt amine met formule VII of V, werden de volgende ver-

bindingen met formule Ib verkregen, waarin R_1 en R_2 de ethyl-groep voorstellen, R_5 een waterstofatoom weergeeft en R_4 is

- | | | |
|----|------|--|
| | 5.1 | 4,6-dimethylpyrimidine-2-yl |
| | 5.2 | 4-chloor-6-methylpyrimidine-2-yl |
| 5 | 5.3 | 2,4-dimethylpyrimidine-6-yl |
| | 5.4 | 4-chloor-2-methylthio-pyrimidine-6-yl |
| | 5.5 | 3,4-dimethyl-1,2,5-triazine-6-yl |
| | 5.6 | 4,6-dichloorpyrimidine-2-yl |
| | 5.7 | 2,4-dichloor-1,3,5-triazine-6-yl |
| 10 | 5.8 | 2-chloor-4-methoxy-1,3,5-triazine-6-yl |
| | 5.9 | 2-amino-4-chloor-1,3,5-triazine-6-yl |
| | 5.10 | 2-chloor-4-methylamino-1,3,5-triazine-6-yl |
| | 5.11 | 2-chloor-4-dimethylamino-1,3,5-triazine-6-yl |
| | 5.12 | 2-chloor-4-diethylamino-1,3,5-triazine-6-yl |
| 15 | | (smpt. 149-152°) |

Voorbeeld 6

Volgens de werkwijze van een van de voorbeelden 1-3, onder toepassing van het chloorsulfonylisocyanaat en de geschikte aminen met formules VII en V, werden de volgende verbindingen met formule Ib verkregen, waarin R_4 een 4,6-dimethylpyrimidine-groep voorstelt, R_5 een waterstofatoom weergeeft en $NR_1 R_2 =$

- | | | |
|----|------|---------------------------------------|
| | 6.1 | $N(CH_3)CH_2CH_2CN$; smpt. 161-162° |
| | 6.2 | $N(CH_3)_2$; smpt. 204-206° |
| | 6.3 | 1,3-thiazolidine-3-yl; smpt. 157° |
| 25 | 6.4 | $NH-(o.CN-fenyl)$; smpt. 131° |
| | 6.5 | $N(CH_3)CH_2CH_2OC_6H_5$; smpt. 136° |
| | 6.6 | $NH-t.C_4H_9$; smpt. 151° |
| | 6.7 | NH_2 ; smpt. 180° |
| | 6.8 | $N(CH_3)CH_2CH_2C_6H_5$; smpt. 135° |
| 30 | 6.9 | $NH-CH_2CH_2OCH_3$; smpt. 128-130° |
| | 6.10 | $NH-(m.CN-fenyl)$; smpt. 149° |
| | 6.11 | $NH-(p.CN-fenyl)$; smpt. 171° |
| | 6.12 | $NH-(o.CF_3-fenyl)$; smpt. 80° |
| | 6.13 | $NH-(m.CF_3-fenyl)$; smpt. 149° |
| 35 | 6.14 | $NH(o.OH-fenyl)$; smpt. 126° |

- 5
6.15 $\text{NH}-(\text{o}.\text{CH}_3\text{O}-\text{fenyl})$; smpt. 165°
6.16 $\text{NH}-(\text{o}.\text{NO}_2-\text{fenyl})$; smpt. 149°
6.17 $\text{NH}-(\text{o}.\text{COOC}_2\text{H}_5-\text{fenyl})$; smpt. 148°
6.18 $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; smpt. 161°
6.19 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{t}.\text{C}_4\text{H}_9$; smpt. 50°
6.20 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$
6.21 $\text{NH}(2-\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4)$
6.22 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5$

Voorbeeld 7:

- 10 methyl N(piperidinosulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methyl-
1,3,5-triazine-2-yl)carbamimidothioaat (werkwijze c)
Een suspensie van 2,43 g (0,81 mol) natriumhydride
in olie (80 gew.%) werd gesuspenseerd in 150 ml dimethylform-
amide en deze suspensie werd toegevoegd aan 11,2 g (0,08 mol)
15 2-amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine. Het reaktiemengsel
werd 3 uren bij kamertemperatuur geroerd, totdat geen
waterstofontwikkeling meer kon worden waargenomen. Daarna werd
deze oplossing bij een temperatuur tussen 20 en 30°C toege-
druppeld aan een oplossing van 21,5 g (0,08 mol van de
20 dimethylester van N-piperidinosulfonyl-carbonimidodithiozuur
in 50 ml dimethylformamide. Het reaktiemengsel werd 2 uren bij
kamertemperatuur geroerd, uitgegoten op 2 l ijswater, afgezogen
en de pH van de basische moederloog werd met een waterige,
10 %'s zoutzuuroplossing ingesteld tussen 2 en 3. Na 15 min.
25 werd afgezogen, geroerd en gewassen met water. Het kristallijne
neerslag werd opgelost in CH_2Cl_2 , de oplossing werd geschud
met water, gedroogd boven natriumsulfaat, drooggedampt en het
residu werd herkristalliseerd uit een mengsel van CH_2Cl_2
en hexaan, waardoor de in de titel genoemde verbinding in de
30 vorm van witte kristallen met een smeltpunt van $173-174^\circ\text{C}$ werd
verkregen.

Voorbeeld 8

- Volgens de werkwijze van voorbeeld 7, echter onder
toepassing van geschikte verbindingen met formule VI en met
35 formule VII, werden de volgende verbindingen met formule Ic

verkregen, waarin NR_4R_5 een 4- CH_3O -6- CH_3 -1,3,5-triazine-2-yl-aminegroep voorstelt en NR_1R_2 en AR_6 zijn:

- 8.1 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ en SCH_3 resp. smpt. 171-173°; witte kristallen).
- 5 8.2 piperidino en OC_2H_5 resp. smpt. 138-140°; witte kristallen uit CH_2Cl_2 /diethylether/hexaan fraktie).
- 8.3 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{cyclohexyl}$ en SCH_3 resp.
- 8.4 morfolino en SCH_3 resp.
- 10 8.5 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{cyclopentyl}$ en SCH_3 resp.
- 8.6 $\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ en SCH_3 resp.
- 8.7 pyrrolidino en SCH_3 resp.
- 8.8 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ en SCH_3 resp.
- 8.9 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ en SCH_3 resp.
- 15 8.10 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ en SCH_3 resp.
- 8.11 $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ en SCH_3 resp.
- 8.12 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ en SCH_3 resp.
- 8.13 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ en SCH_3 resp.
- 8.14 $\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ en SCH_3 resp.
- 20 8.15 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ en SCH_3 resp.

Voorbeeld 9

Analoog aan de werkwijze van voorbeeld 7 werd methyl N(dimethylaminosulfonyl)-N'-(4,6-dimethylpyrimidine-2-yl) carbamimidothioaat verkregen.

25 Voorbeeld 10:

N-(piperidinosulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl)ureum (werkwijze d).

Een suspensie van 6 g (0,0279 mol) HgO in 60 ml van een 15 gew.% oplossing van water in tetrahydrofuran wordt bij
 30 een temperatuur tussen 20 en 30°C toegedruppeld aan 4,5 ml (0,0353 mol) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. De reactie is zwak exotherm. Aan deze suspensie worden, na 30 min. roeren bij kamertemperatuur, 6,1 g (0,017 mol) van de methylester van N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl)-N'-piperidinosulfonylcarbamidothiozuur
 35 toegevoegd. De reactie is weer zwak exotherm. Het reactie-

mengsel wordt 2 uren geroerd bij kamertemperatuur, waarbij de
 kleur ervan geleidelijk verandert van rood tot beige, waarna
 wordt afgezogen. De kristallen worden gewassen met water en
 daarna met CH_2Cl_2 . Vervolgens worden de witte kristallen opgelost
 5 in een 0,1 N natriumhydroxydeoplossing, wordt de oplossing
 gefiltreerd, aangezuurd met een 2N zoutzuuroplossing en geextra-
 heerd met CH_2Cl_2 . De CH_2Cl_2 oplossing wordt gedroogd boven
 natriumsulfaat en drooggedampt. Het residu wordt met behulp
 van kolomchromatografie gezuiverd en herkristalliseerd uit
 10 een mengsel van CH_2Cl_2 , diethylether en een hexaanfractie,
 waardoor de in de titel genoemde verbinding in de vorm van
 witte kristallen (smeltpunt: $152-154^\circ\text{C}$) worden verkregen.

Voorbeeld 11

Volgens de methode van voorbeeld 10, echter onder
 15 toepassing van de geschikte verbindingen met formule Ic als
 uitgangsmateriaal, werden de volgende verbindingen met
 formule Ib verkregen, waarin R_4 een $4\text{-CH}_3\text{O-6-CH}_3\text{-1,3,5-triazine-}$
 2-yl groep voorstelt, R_5 een waterstofatoom weergeeft en
 $\text{NR}_1\text{R}_2 =$

- | | | |
|----|-------|--|
| 20 | 11.1 | $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (smpt. $172-175^\circ$, witte kristallen;
uitgaande van voorbeeld 8.1). |
| | 11.2 | $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; smpt. $129-131^\circ$ van voorbeeld
8.15). |
| 25 | 11.3 | $\text{N}(\text{CH}_3)\text{cyclohexyl}$; smpt. $168-172^\circ$ (van voor-
beeld 8.3). |
| | 11.4 | morfolino; smpt. $176-179^\circ$ (van voorbeeld 8.4) |
| | 11.5 | $\text{N}(\text{CH}_3)\text{cyclopentyl}$; smpt. $91-92^\circ$ (van voor-
beeld 8.5) |
| | 11.6 | $\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$; smpt. $132-134^\circ$ (van voorbeeld 8.6) |
| 30 | 11.7 | pyrrolidino; smpt. $168-170^\circ$ (van voorbeeld 8.7) |
| | 11.8 | $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$; smpt. $97-99^\circ$ (van voorbeeld 8.8) |
| | 11.9 | $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$; smpt. $159-161^\circ$ (van voorbeeld 8.9) |
| | 11.10 | $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; smpt. 100° (van voorbeeld 8.10) |
| | 11.11 | $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; smpt. 154° (van voorbeeld 8.11) |
| 35 | 11.12 | $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$; smpt. 151° (van voorbeeld 8.12) |

11.13 $N(CH_3)CH_2C_6H_5$; smpt. 149° (van voorbeeld 8.13)

11.14 $N(i-C_3H_7)_2$; smpt. $141-144^\circ$ (van voorbeeld 8.14)

Voorbeeld 12

5 Volgens de werkwijze van voorbeeld 10 wordt uitgaande van de verbinding van voorbeeld 9 de overeenkomstige verbinding met formule Ib verkregen, waarin

12.1 NR_1R_2 een $-N(CH_3)_2$ groep voorstelt, R_4 een 4,6-dimethylpyrimidine-2-ylgroep weergeeft en R_5 een waterstofatoom is (smpt.: $204-206^\circ C$).

10 Voorbeeld 13

De oxydatie van de verbinding van voorbeeld 8.1 tot de verbinding van voorbeeld 11.1 wordt geschikt als volgt uitgevoerd:

15 Aan een oplossing van 102 g van de verbinding van voorbeeld 8.1 in 700 ml CH_2Cl_2 wordt onder roeren 355 g van een 15 %'s oplossing van waterstofperoxyde in azijnzuur, bij kamertemperatuur, toegedruppeld.

20 Het reaktiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd, uitgegoten op 2 l ijswater en de afgescheiden CH_2Cl_2 -fase wordt tweemaal met 500 ml van een geconcentreerde $NaHSO_3$ -oplossing en driemaal met water geschud, gedroogd en door verdamping geconcentreerd, waardoor de verbinding van voorbeeld 11.1 in de vorm van witte kristallen (smpt.: $172-175^\circ C$) wordt verkregen.

25 Tussenprodukten

Voorbeeld 14:

N-chloorsulfonyl-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl ureum).

30 Aan een tot $-20^\circ C$ gekoelde suspensie van 3,5 g (0,025 mol) 2-methoxy-4-methyl-6-aminotriazine in 35 ml tetrahydrofuran wordt langzaam een oplossing van 2,3 ml (0,026 mol) chloorsulfonylisocyaan in 15 ml tetrahydrofuran toegevoegd. Daarna wordt het reaktiemengsel 2 uren geroerd en laat men de temperatuur oplopen tot $0^\circ C$. De in de titel genoemde verbinding slaat uit de verkregen gele oplossing in de

35

vormvan witte naalden neer, welke worden afgezogen en worden gewassen met diethylether. De naalden ontleden bij ongeveer 160°C.

Voorbeeld 15:

5 De dimethylester van N-(piperidinosulfonyl)-carbon-
imidodithiozuur.

Aan een oplossing van 32,8 g (0,2 mol) piperidino-
sulfonamide in 150 ml dimethylformamide worden, onder krachtig
roeren, 12 ml van een oplossing bereid uit 16 g (0,4 mol)
10 natriumhydroxyde in 20 ml water toegevoegd. Daarbij slaat het
neerslag van hetsulfonamide neer. Na toevoegen van 6,6 ml
(0,11 mol) zwavelkoolstof loopt de temperatuur weinig op
(waardoor het nodig wordt een weinig met ijs te koelen) en het
reaktiemengsel wordt eerst diep oranje-rood en na 10 min.
15 geel oranje. Vervolgens worden 6 ml van de hiervoor genoemde
natriumhydroxydeoplossing en 3,5 ml (0,055 mol) zwavelkoolstof
toegevoegd en deze handelswijze wordt na 10 min. herhaald.

Het reaktiemengsel wordt 15 min. geroerd en aan de
aldus verkregen geelachtige suspensie worden, bij 25-30°C,
20 56,7 g (0,4 mol) methyljodide toegedruppeld. Na ongeveer
10-15 min. wordt een gele oplossing verkregen, die 15 uren
bij kamertemperatuur wordt geroerd. De neergeslagen kristallen
worden bij 0°C afgezogen. Een extra fraktie wordt door kolom-
chromatografie uit de moederloog verkregen. De kristallen
25 worden in CH₂Cl₂ gesuspenderd, met water geschud, gedroogd
boven natriumsulfaat, drooggedampt en het residu wordt her-
kristalliseerd uit een mengsel van CH₂Cl₂ en hexaan.

De in de titel genoemde verbinding wordt in de vorm
van witte kristallen met een smeltpunt van 88-90°C verkregen.

30 Voorbeeld 16:

De diethylester van N-(piperidinosulfonyl)-carbon-
imidinezuur

Men verhitte een mengsel van 6,5 g (0,04 mol)
piperidino-sulfonamide en 11,5 g (0,06 mol) C(OC₂H₅)₄ onder
35 roeren op 130°C en hield dit mengsel 2 uren op deze temperatuur.

Daarna destilleerde men 4,2 ml ethanol, af en destilleerde daarna de overmaat $C(OC_2H_5)_4$ af onder verminderde druk. Het verkregen residu, een donkere olie, wordt door kolomchromatografie gezuiverd, waardoor de in de titel genoemde verbinding in de vorm van een olie, die uitkristalliseert, smeltpunt: 44-46°C, wordt verkregen.

Onderzoekresultaten

Voorbeeld 17:

Bestrijding van onkruid - Behandeling vóór het uitkomen.

Zaadpotten (met een middellijn van 7 cm) werden gevuld met een mengsel van een turfcultuursubstraat en zand. Het blootgestelde oppervlak van dit mengsel werd besproeid met een onderzoekvloeistof van een te onderzoeken verbinding (bijvoorbeeld verwerkt volgens voorbeeld B) en zaden van Lepidium sativum, Agrostis alba, Avena sativa en Lolium perenne werden in elke pot gezaaid, waarbij de Avena sativa en Lolium perenne zaden na het zaaien werden bedekt met een dunne laag (0,5 cm) van turfcultuursubstraat en zand. Men hield de potten 21 dagen op kamertemperatuur met 14-17 uren belichten (daglicht of overeenkomstig licht) per dag. De bepaling van de herbicide werking van het speciale herbicide werd na een periode van 21 dagen uitgevoerd. Deze bepaling hield een visuele beoordeling van de mate en kwaliteit van de schade toegebracht aan verschillende planten in.

De verbindingen met formule I van de hiervoor gegeven voorbeelden 1 - 13 werden op de hiervoor beschreven wijze toegepast in doseringen equivalent aan 1,4 en 5,6 kg actief middel per hectare.

Er werd een herbicide werking waargenomen, dat wil zeggen dat aanzienlijke schade aan de te onderzoeken planten werd geconstateerd.

Voorbeeld 18:

Bestrijding van onkruid - behandeling na het uitkomen.
Een werkwijze analoog aan die toegepast in voorbeeld

17 werd gevolgd, behalve dat de te onderzoeken verbindingen (herbiciden) werden aangebracht wanneer de planten in het stadium van 2-4 bladeren waren, waarbij het zaaien van de plantenzaden zodanig werd uitgevoerd dat men er zeker van was dat de planten op ongeveer hetzelfde tijdstip het stadium van 2-4 bladeren bereikten.

De verbindingen werden weer op de hiervoor beschreven wijze in doseringen overeenkomende met 1,4 kg per hectare en 5,6 kg per hectare toegepast. De bepaling van de herbicide werking werd 21 dagen na het aanbrengen van de te onderzoeken verbindingen uitgevoerd en dit bracht een overeenkomstige beoordeling als beschreven in voorbeeld 17 met zich mede. Er werd een herbicide werking waargenomen.

Voorbeeld 19:

Onderzoekingen op het veld

De bruikbare herbicide werking van de verbindingen volgens de uitvinding werd bevestigd door een verder onderzoek op verschillende grasachtige en tweezaadlobbige onkruidsoorten in verschillende gewassen bij toepassingshoeveelheden van 0,3; 0,6; 1,0; 1,2 en 2,0. De aanbevolen herbicide werking werd o.a. waargenomen bij de verbindingen van de voorbeelden 1, 2, 4.1, 4.6, 4.7, 4.37, 4.41 en 4.42, in het bijzonder tegen tweezaadlobbige onkruidsoorten. De werking na het uitkomen is in het algemeen duidelijker dan vóór het uitkomen.

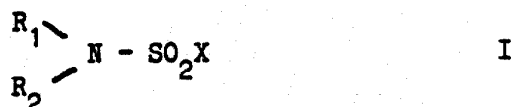
Conclusies

1. Nieuwe aminosulfonylureumderivaten die behoren tot de groep bestaande uit 1-diazinyl- of 1-triazinyl-3-aminosulfonylureum, 1-diazinyl- of 1-triazinyl-2-alkyl-3-aminosulfonyl-

5

isoureum en hun overeenkomstige isothioureumderivaten.

2. Verbindingen volgens conclusie 1 met formule



10

waarin R_1 en R_2 , onafhankelijk van elkaar, een waterstofatoom, een cyaangroep, C_{1-6} -alkoxy-CO-groep of een ongesubstitueerde of gesubstitueerde alkylgroep met 1-6 koolstofatomen, alkenyl-

15

groep met 2-6 koolstofatomen, alkynylgroep met 2-6 koolstofatomen, cycloalkylgroep met 3-7 koolstofatomen en/of fenylgroep voorstellen, of waarin R_1 en R_2 tezamen met het stikstofatoom waaraan ze zijn gebonden een verzadigde, heterocyclische 5- t/m

20

7-ring vormen, X een groep G_1 met formule $NR_3-CO-NR_4R_5$ of een groep G_2 met formule $N=C(AR_6)-NR_4R_5$ weergeeft, R_3 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1-5 koolstofatomen is, R_4 een 4- R_7 -6- R_8 -pyrimidine-2-yl-, 2- R_7 -6- R_8 -pyrimidine-4-yl-,

25

4- R_7 -6- R_8 -1,3,5-triazine-2-yl- of 5- R_7 -6- R_8 -1,3,4-triazine-2-yl groep is, R_5 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1-5 koolstofatomen voorstelt, R_6 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1-5 koolstofatomen weergeeft, R_7 en R_8 , onafhankelijk van elkaar, een waterstof- of halogeenatoom, een alkylgroep met

30

1-5 koolstofatomen, een halogeenalkylgroep met 1-5 koolstofatomen, een alkoxygroep met 1-5 koolstofatomen, een alkylthiogroep met 1-5 koolstofatomen, een C_{1-5} alkoxy- C_{1-5} alkylgroep, een NH_2 groep, een C_{1-5} alkyl-NH groep en/of een di(C_{1-5} alkyl)N-groep^{zijn} en A = O of S.

3. Verbindingen volgens conclusie 2, waarin X een

(4,6-dimethylpyrimidine-2-yl)-NH-CO-NH-groep of een (4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl)-NH-CO-NH-groep voorstelt.

4. Verbindingen volgens conclusie 3, waarin R_1 een

waterstofatoom of een onvertakte alkylgroep met 1-3 koolstof-
atomen voorstelt en R_2 een onvertakte alkylgroep met 1-3 kool-
stofatomen, een 2-cyaanethylgroep, een allylgroep of een
propinylgroep weergeeft.

5 5. Werkwijzen voor het bereiden van verbindingen
volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men

a) 1-diazinyl- en 1-triazinyl-3-aminosulfonylureum
bereidt door ureumcondensatie van het geschikte isocyanaat
of carbamaat, of een reaktief derivaat daarvan, met het overeen-
10 komstige amine,

b) 1-diazinyl- en 1-triazinyl-3-aminosulfonylureum
bereidt door reactie van het geschikte chloorsulfonylureum
met het overeenkomstige amine,

c) 1-diazinyl- en 1-triazinyl-2-alkyl-3-aminosulfonyl-
15 isoureum en isothioureum verkrijgt door reactie van het geschikte
N-aminosulfonylcarbonimidinezuur of dithiozuur, of een ester van
dergelijke zuren, met het overeenkomstige amine,

d) 1-diazinyl- en 1-triazinyl-3-aminosulfonylureum
bereidt door oxydatie van het overeenkomstige isothioureum.

20 6. Werkwijzen volgens conclusie 5 voor het bereiden
van een verbinding met formule I als gedefinieerd in conclusie 2,
met het kenmerk, dat men

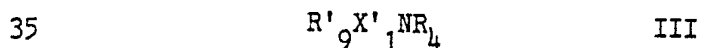
a) een verbinding met formule



25 bereidt, waarin R_1 , R_2 en G_1 de in conclusie 2 gedefinieerde
betekenissen hebben, door onder ureumcondensatiereactieomstandig-
heden een verbinding met formule

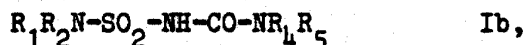


30 waarin R_1 en R_2 de in conclusie 2 gedefinieerde betekenissen,
hebben, hetzij R_9 een waterstofatoom of een alkylgroep met 1-5
koolstofatomen en X_1 een waterstofatoom of een carbonylgroep
bevattend funktioneel, reaktief derivaat van COOH weergeven,
hetzij R_9 en X_1 tezamen een $C = O$ groep vormen, ^{te} laten reageren
met een verbinding met formule

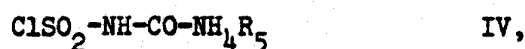


waarin R_4 een in conclusie 2 gedefinieerde betekenis heeft en R'_9 en X'_1 voor resp. R_9 en X_1 gegeven betekenissen hebben, onder de voorwaarde dat de verbinding met formule II of de verbinding met formule III een reaktief carbaminezuur of een isocyanaat is, of

b) een verbinding met formule



waarin R_1 , R_2 , R_4 en R_5 de in conclusie 2 gedefinieerde betekenissen hebben, bereidt door een verbinding met formule

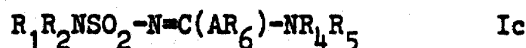


waarin R_4 en R_5 de in conclusie 2 gedefinieerde betekenissen hebben, te laten reageren met een amine met formule

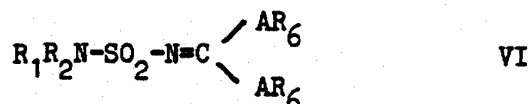


waarin R_1 en R_2 de in conclusie 2 gedefinieerde betekenissen hebben, of

c) een verbinding met formule



,waarin R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_6 en A de in conclusie 2 gedefinieerde betekenissen hebben, bereidt, door een verbinding met formule



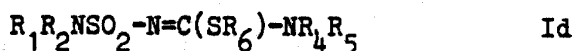
waarin R_1 , R_2 , A en R_6 de in conclusie 2 gedefinieerde betekenissen hebben, te laten reageren met een verbinding met formule



waarin R_4 en R_5 de in conclusie 2 gedefinieerde betekenissen hebben, of

d) een verbinding met formule Ib, zoals in deze

conclusie gedefinieerd, bereidt door een verbinding met formule



,waarin R_1 , R_2 , R_4 , R_5 en R_6 de in conclusie 2 gedefinieerde betekenissen hebben, te oxyderen.

7. Preparaat met herbicide werking, dat één of een

aantal verbindingen volgens een der conclusies 1-4 en desge-
wenst een op landbouwgebied aanvaardbaar verdunningsmiddel
bevat.

5 8. Werkwijze voor het bestrijden van onkruid,
met het kenmerk, dat men één of een aantal verbindingen volgens
de conclusies 1-4 als herbicide toepast.

9. Werkwijzen als beschreven in de beschrijving en/of
voorbeelden.

10 10. Verbindingen met formule IV als gedefinieerd in
conclusie 6.



820 4635