



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 224 760 A5

4(51) A 01 N 47/44

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 264 439 8
(31) Sho58-112689

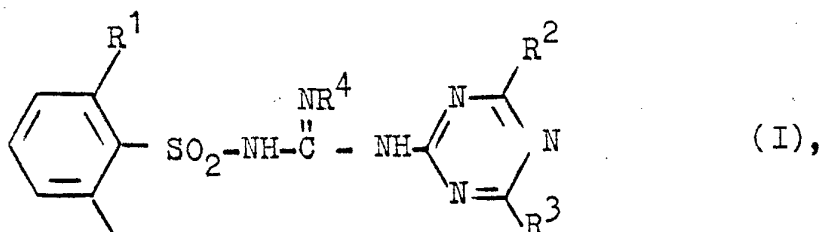
(22) 22. 06. 84
(32) 24. 06. 83

(44) 17. 07. 85
(33) JP

(71) siehe (73)
(72) Saito, Junichi; Shiokawa, Kozo; Yasui, Kazuomi; Kamochi, Atsumi; Moriya, Koichi; Ito, Seishi, JP
(73) NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K. K., Tokyo, JP

(54) Herbizide Mittel

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Mittel, die neue substituierte Phenylsulfonylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel



worin R¹ eine Phenyl- oder Phenoxy-Gruppe bezeichnet, R² und R³ jeweils eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine niedere Alkoxy-Gruppe bezeichnen und R⁴ ein Wasserstoff-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine niedere Alkoxy-Gruppe bezeichnet, als Wirkstoffe enthalten.

Berlin, den 14.09.1984

63 839/11

1

Herbizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft herbizide Mittel, die neue substituierte Phenylsulfonylguanidin-Derivate als Wirkstoffe enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I sind völlig neue Stoffe, zu denen ein vergleichbarer Stand der Technik nicht bekannt ist.

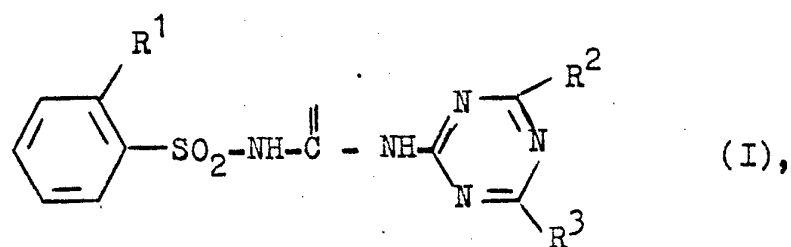
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Suche nach Herbiziden für bewässerte Reisfelder, wobei eine gute selektive Bekämpfungswirkung angestrebt wird, ohne daß gegenüber den Reispflanzen eine Phytotoxizität auftritt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft herbizide Mittel, die substituierte Phenylsulfonylguanidin-Derivate der nachstehenden Formel (I)

19 984-0198852



in der

R^1 eine Phenyl- oder Phenoxy-Gruppe bezeichnet,

R^2 und R^3 jeweils eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine niedere Alkoxy-Gruppe bezeichnen und

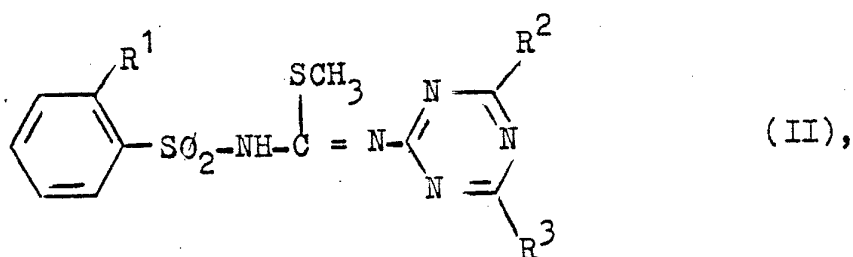
R^4 ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine niedere Alkoxy-Gruppe bezeichnet,

als Wirkstoffe enthalten.

Die durch die allgemeine Formel (I) dargestellten Verbindungen können beispielsweise durch das nachstehende Verfahren (i) hergestellt werden.

Verfahren (i):

Das Verfahren (i) zur Herstellung der substituierten Phenylsulfonylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) umfaßt die Umsetzung einer durch die allgemeine Formel (II)



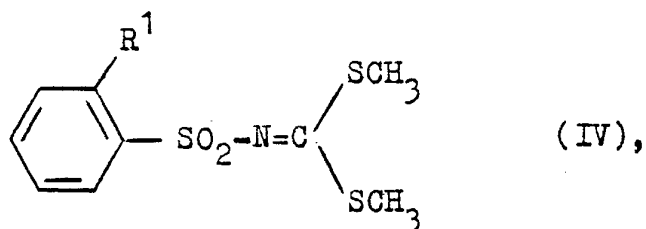
in der R^1 , R^2 und R^3 die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, bezeichneten Verbindung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



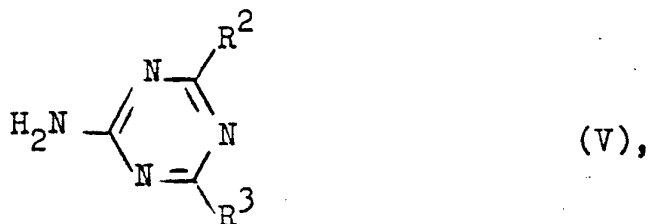
in der R^4 die im Vorstehenden angegebene Bedeutung hat.

Verfahren (ii):

Das Verfahren (ii) zur Herstellung der substituierten Phenylsulfonylisothioharnstoff-Derivate der allgemeinen Formel (II) umfaßt die Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel



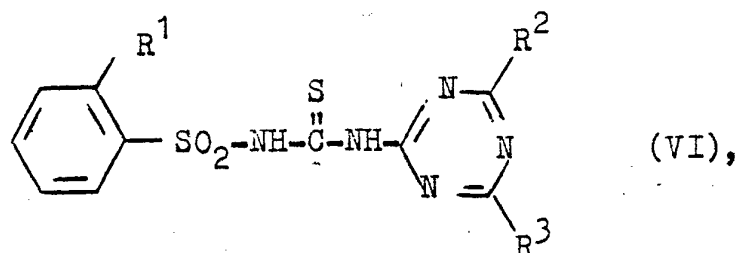
in der R^1 die im Vorstehenden angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R^2 und R^3 die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben.

Verfahren (iii):

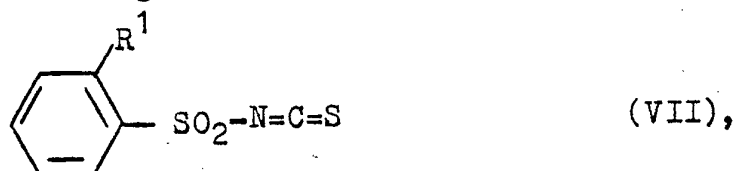
Das Verfahren (iii) zur Herstellung der substituierten Phenylsulfonylisothioharnstoff-Derivate der allgemeinen Formel (II) umfaßt die Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R^1 , R^2 und R^3 die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Methylierungsmittel in Gegenwart einer Base.

Verfahren (iv):

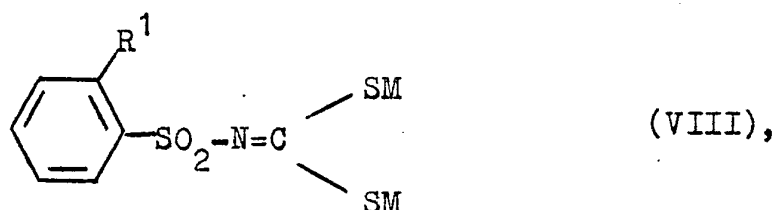
Das Verfahren (iv) zur Herstellung der substituierten Phenylsulfonylthioharnstoff-Derivate der allgemeinen Formel (VI) umfaßt die Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R^1 die im Vorstehenden angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der oben angegebenen allgemeinen Formel (V).

Verfahren (v):

Das Verfahren (v) zur Herstellung der substituierten Benzol-sulfonylisothiocyanate der allgemeinen Formel (VII) umfaßt die Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel



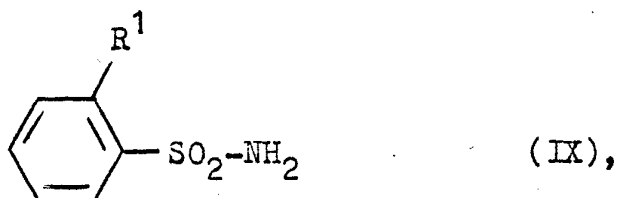
in der R¹ die im Vorstehenden angegebene Bedeutung hat und M ein Alkalimetall-Atom bezeichnet, mit einer Verbindung ausgewählt aus der aus Phosgen, Trichlormethylchloroameisensäureester und Thionylchlorid bestehenden Gruppe.

Verfahren (vi):

Das Verfahren (vi) zur Herstellung der Dimethyl-N-(substituiertes Phenylsulfonyl)carbonimidodithioate der allgemeinen Formel (IV) umfaßt die Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel (VIII) mit einem Methylierungsmittel.

Verfahren (vii):

Das Verfahren (vii) zur Herstellung der durch die allgemeine Formel (VIII) dargestellten Alkalimetallsalze von N-(substituiertes Phenylsulfonyl)carbonimidodithioaten umfaßt die Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R¹ die im Vorstehenden angegebene Bedeutung hat, mit Carbondisulfid und einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der M die im Vorstehenden angegebene Bedeutung hat.

Seitens der Anmelderin wurden ausgedehnte und eingehende Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, neue Verbindungen mit ausgezeichneter herbizider Wirksamkeit zu gewinnen. Diese Versuche haben nunmehr zur Synthese der substituierten Phenylsulfonylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) geführt. Unerwarteterweise wurde gefunden, daß diese Verbindungen, die neue, nicht in der Literatur beschriebene Verbindungen sind, eine herausragende herbizide Wirksamkeit besitzen. Es wurde außerdem gefunden, daß diese Verbindungen bei ihrer Anwendung als Herbizide für bewässerte Reisfelder eine ausgezeichnete selektive Bekämpfungswirkung gegenüber Reisfeld-Unkräutern zeigen, ohne daß sie gegenüber den Reispflanzen Phytotoxizität ausüben.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung sind völlig neue Verbindungen, die in der Literatur bisher nicht beschrieben sind. Sie sind strukturell durch die Tatsache gekennzeichnet, daß sie auf

dem Guanidin-Gerüst aufgebaut sind und eine an das N-Atom in der 1-Stellung gebundene 2-Biphenylsulfonyl-Gruppe oder 2-Phenoxyphenylsulfonyl-Gruppe, eine an das N-Atom in der 2-Stellung gebundene substituierte 1,3,5-Triazin-2-yl-Gruppe und, gebunden an das N-Atom in der 3-Stellung, ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe oder Alkoxy-Gruppe aufweisen. Aufgrund dieser einzigartigen chemischen Struktur können diese Verbindungen die oben genannten hervorragenden biologischen Kennwerte erlangen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (II), (IV), (VI), (VII), (IX) und (X), die Vorprodukte und Zwischenprodukte für die Herstellung der substituierten Phenylsulfonylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) sind, sind ebenfalls völlig neue Verbindungen, die in der Literatur bisher nicht beschrieben sind. Von diesen Zwischenprodukten besitzen die substituierten Phenylsulfonylisothioharnstoff-Derivate der allgemeinen Formel (II) und die substituierten Phenylsulfonylthioharnstoff-Derivate der allgemeinen Formel (VI) selbst ausgezeichnete herbizide Aktivität und sind nicht nur als Vorstufen für die Herstellung anderer wertvoller Verbindungen, sondern auch Endprodukte und als Herbizide von Nutzen.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung zeigen eine herausragende selektive Bekämpfungswirkung, wenn sie als Mittel zur Bodenbehandlung vor dem Auflaufen oder zur Stengel/Laub/Boden-Behandlung gegen Unkräuter in bewässerten Reisfeldern eingesetzt werden.

Die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung weisen eine hohe Sicherheit, eine herausragende herbizide Aktivität und ein breites herbizides Spektrum auf. Beispielsweise sind sie gekennzeichnet durch herbizide Wirksamkeit gegen die folgenden im Wasser wachsenden Reisfelder-Unkräuter ohne jegliche Phytotoxizität gegenüber Reis.

Pflanzenname:

Lateinische wissenschaftliche
Bezeichnung:

Dikotyledonen

Kikashigusa
Flasche Pimpernelle
(Büchsenkraut)
Flascher Weiderich
(Heusenkraut)
Breitblättriges
Laichkraut
Amerikanische Wasser-
wurz (Kreuztännel)

Rotala indica Koehne
Lindernia procumbens Philcox
Ludwigia prostrata Roxburgh
Potamogeton distinctus A. Ben-
nett
Elatine triandra Schkuhr

Monokotyledonen

Hühnerhirse

Monochoria
Nadel-Sumpfbirse
Wassernuß

Echinochloa crus-galli Beau-
vois var.
Monochoria vaginalis Presl
Eleocharis acicularis L.
Eleocharis kuroguwai Ohwi

Schirmkraut (Cyper-
gras)

Mizugayatsuri

(Cypergras)

Urikawa (Pfeilkraut)

Schmalblättriger

Wasserwegerich

(Froschlöffel)

Simse

Cyperus difformis L.

Cyperus serotinus Rottboell

Sagittaria pygmaea Miquel.

Alisma canaliculatum A. Braun
et Bouché

Scirpus juncoides Roxburgh var.

Sie sind weiterhin gekennzeichnet durch herbizide Wirk-
samkeit gegen die folgenden, auf höher gelegenen Anbau-
flächen wachsenden Unkräuter.

Pflanzenname:

Lateinische wissenschaftliche
Bezeichnung:

Dikotyledonen

Knöterich

Gänsefuß

Vogelmiere

Kohl-Portulak

Polygonum sp.

Chenopodium album Linnaeus

Stellaria media Villars

Portulaca oleracea Linnaeus

Monokotyledonen

Hühnerhirse

Fingergras

Riedgras

Echinochloa crus-galli Beauvois
var.

Digitaria adscendens Henr.

Cyperus microiria L.

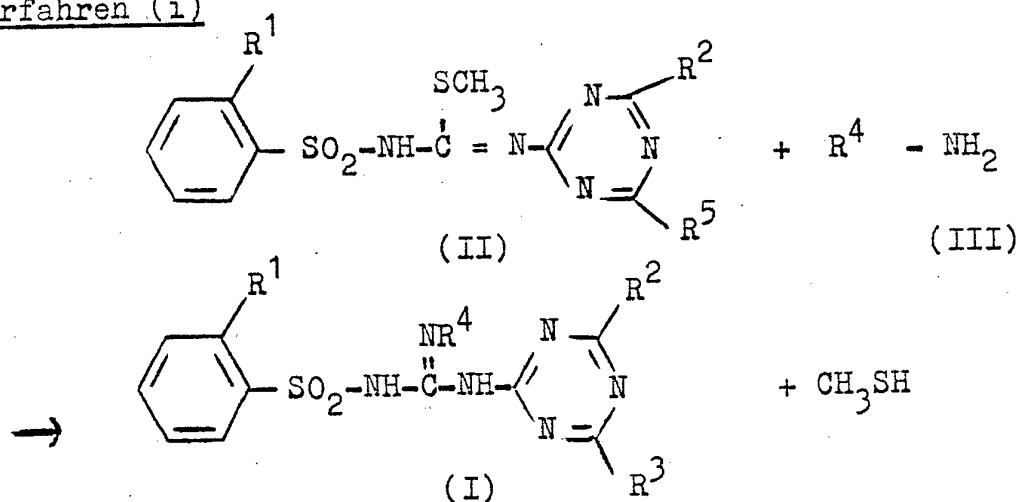
Sie sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß sie kei-
ne Phytotoxizität gegen solche Nutzpflanzen auf höher
gelegenen Anbauflächen wie Senf, Baumwolle, Möhren,
Bohnen, Kartoffeln und Kohlarten (Dikotyledonen) und
Mais, Reis, Hafer, Gerste, Weizen sowie *Panicum millia-*
ceum und *Saccharum officinarum* (Monokotyledonen) ent-
falten.

Es ist ausdrücklich anzumerken, daß die im Vorstehenden angegebenen Pflanzennamen typischer Beispiele für die jeweils mit der lateinischen wissenschaftlichen Bezeichnung genannte Gattung sind.

Die Einsetzbarkeit der aktiven Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung ist nicht auf Unkräuter in bewässerten Reisfeldern und auf höher gelegenen landwirtschaftlichen Anbauflächen beschränkt. Sie sind auch wirksam gegen Unkräuter, die die Weichbinsen (Mattenbinsen; *Juncus effusus* Linnaeus var. *decipiens* Buchanan) schädigen, Unkräuter, die auf teilweise brach liegenden Ländereien auftreten etc.. Die hierin verwendete Bezeichnung bezeichnet im weitesten Sinne alle Pflanzen, die an Stellen auftreten, wo sie unerwünscht sind.

Die durch die Formel (I) bezeichneten substituierten Phenylsulfonylguanidin-Derivate gemäß der vorliegenden Erfindung können beispielsweise mittels des folgenden Verfahrens (i) synthetisiert werden.

Verfahren (i)



In den Formeln haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen. In dem vorstehenden Reaktionsschema bezeichnen

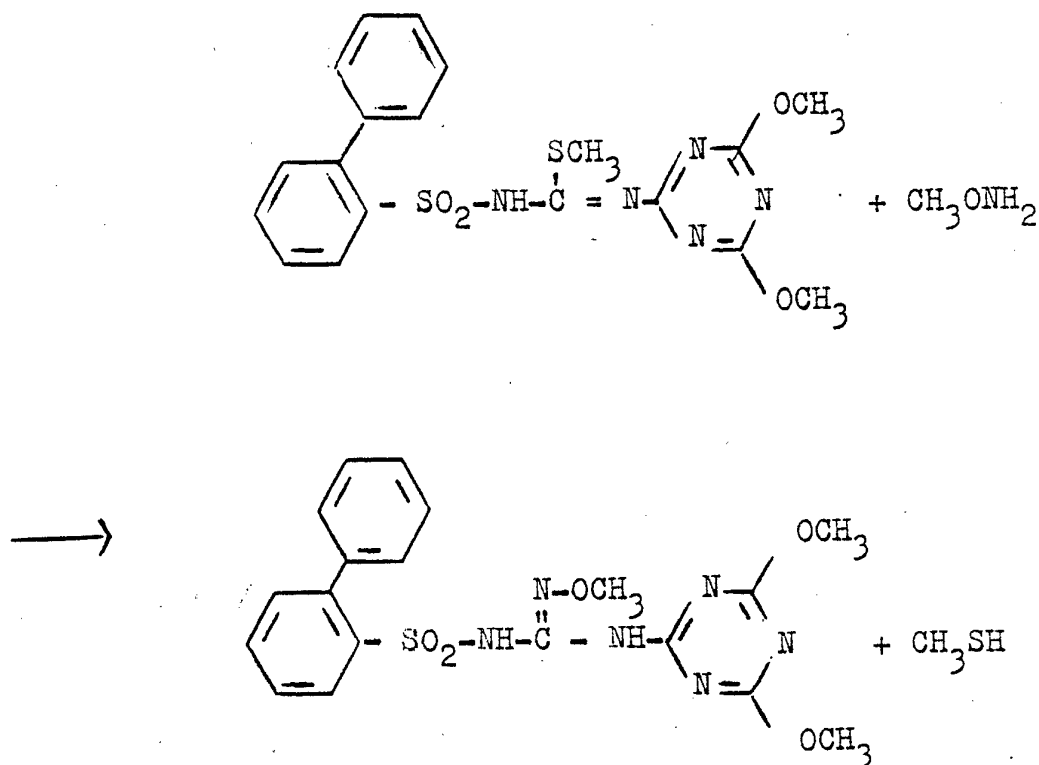
- R^1 eine Phenyl- oder Phenoxy-Gruppe,
 R^2 und R^3 jeweils eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine niedere Alkoxy-Gruppe, speziell solche niederen Alkyl-Gruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und n- (iso-, sec- oder tert-)Butyl und niedere Alkoxy-Gruppen mit den gleichen niederen Alkyl-Gruppen wie vorstehend,
 R^4 ein Wasserstoff-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine niedere Alkoxy-Gruppe, wobei spezielle Beispiele für die niederen Alkyl- und niederen Alkoxy-Gruppen die gleichen sind, wie sie oben für R^2 und R^3 angegeben sind.

Bei dem durch das vorstehende Reaktionsschema dargestellten Verfahren zur Herstellung der substituierten Phenylsulfonylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) zählen zu speziellen Beispielen für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (II):

- 1-(2-Biphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-methylisothioharnstoff;
1-(2-Biphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-2-methylisothioharnstoff;
3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-2-methyl-1-(2-phenoxyphenylsulfonyl)isothioharnstoff;
3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-methyl-1-(2-phenoxyphenylsulfonyl)isothioharnstoff.

In gleicher Weise sind spezielle Beispiele für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (III) Ammoniak, O-Methylhydroxylamin, Methylamin und O-Propylhydroxylamin.

Das vorstehende Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen erläutert:



Das vorstehende Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung kann zweckmäßigerweise in einem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Zu diesem Zweck können sämtliche inerten Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel verwendet werden.

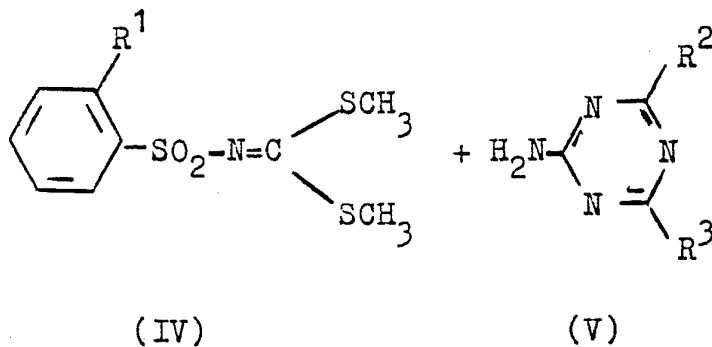
Beispiele für solche Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel umfassen aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe (die gegebenenfalls chloriert sein können), wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Methylethylether, Di-isopropylether, Dibutylether, Propy-

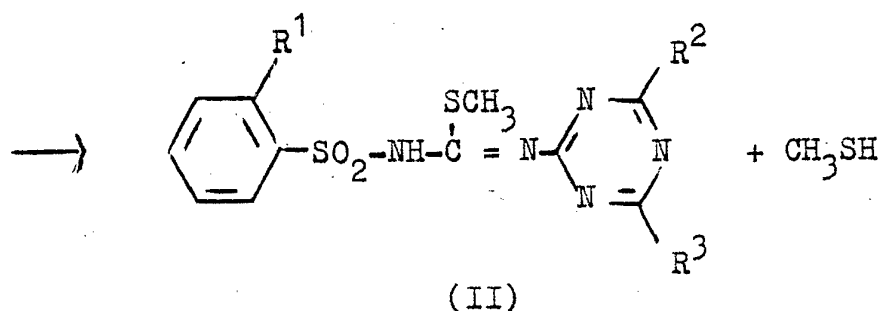
lenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril, Ester wie Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan und Basen wie Pyridin.

Das obige Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs durchgeführt werden. Im allgemeinen wird die Reaktion bei einer Temperatur zwischen -20°C und dem Siedepunkt der Mischung, zweckmäßigerweise zwischen etwa 0°C und etwa 100°C , durchgeführt. Zweckmäßigerweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, wenngleich es auch möglich ist, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Das substituierte Phenylsulfonylisothioharnstoff-Derivat der allgemeinen Formel (II), das ein Zwischenprodukt ist, kann beispielsweise mittels der folgenden Verfahren (ii) oder (iii) hergestellt werden.

Verfahren (ii)



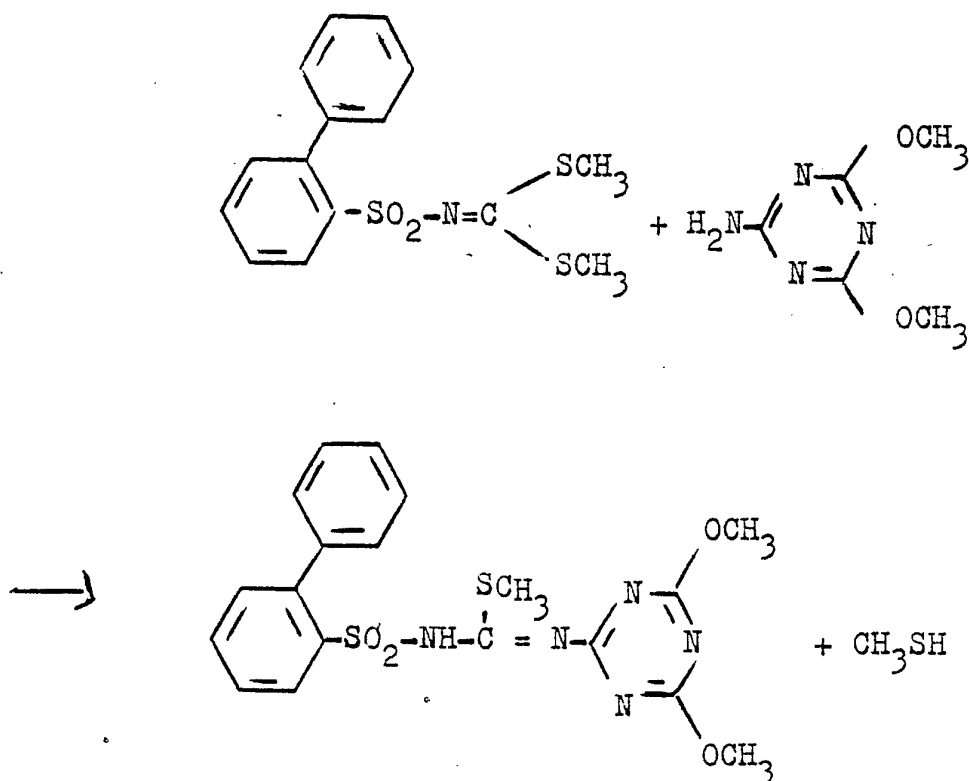


In den Formeln haben R^1 , R^2 und R^3 die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen.

In dem Verfahren zur Herstellung des substituierten Phenylsulfonylisothioharnstoff-Derivats der allgemeinen Formel (II), das durch das vorstehende Reaktionsschema dargestellt ist, sind spezielle Beispiele für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (IV) Dimethyl-N-(2-biphenylsulfonyl)carbonimidodithioat und Dimethyl-N-(2-phenoxyphenylsulfonyl)carbonimidodithioat.

In gleicher Weise sind spezielle Beispiele für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (V) 2-Amino-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin und 2-Amino-4,6-dimethyl-1,3,5-triazin.

Das vorstehende Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen erläutert:

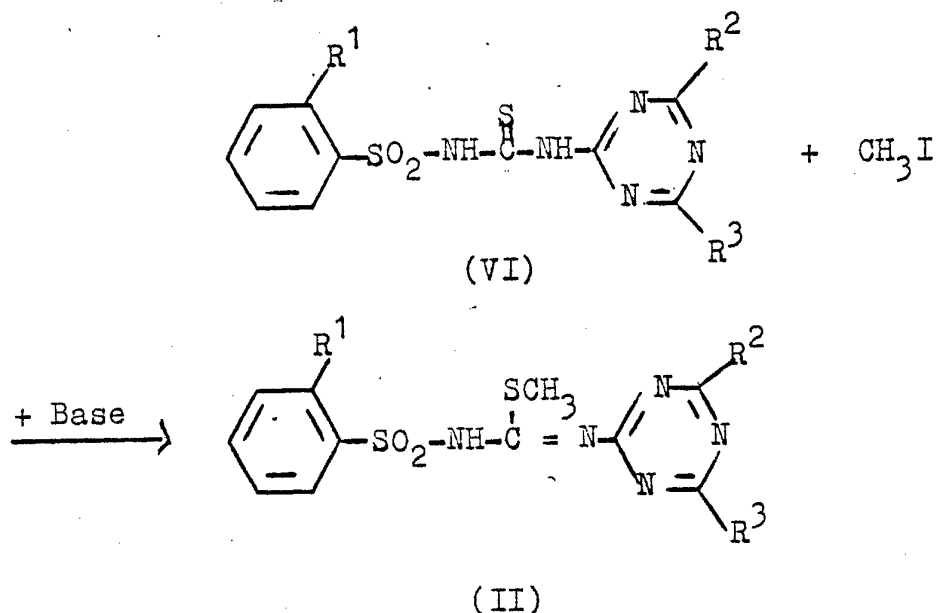


Nach Durchführung des obigen Verfahrens, vorzugsweise unter Verwendung des gleichen inerten Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels wie im Vorstehenden, kann das angestrebte Produkt in hoher Reinheit mit hoher Ausbeute gewonnen werden.

Das vorstehende Verfahren kann in wirksamer Weise auch in Gegenwart von, beispielsweise, Natriumhydrid oder Kaliumhydrid durchgeführt werden.

Die vorstehende Reaktion kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs durchgeführt werden, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen etwa -20 °C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen etwa 0 °C und etwa 100 °C. Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Verfahren (iii)



In den Formeln haben R^1 , R^2 und R^3 die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen.

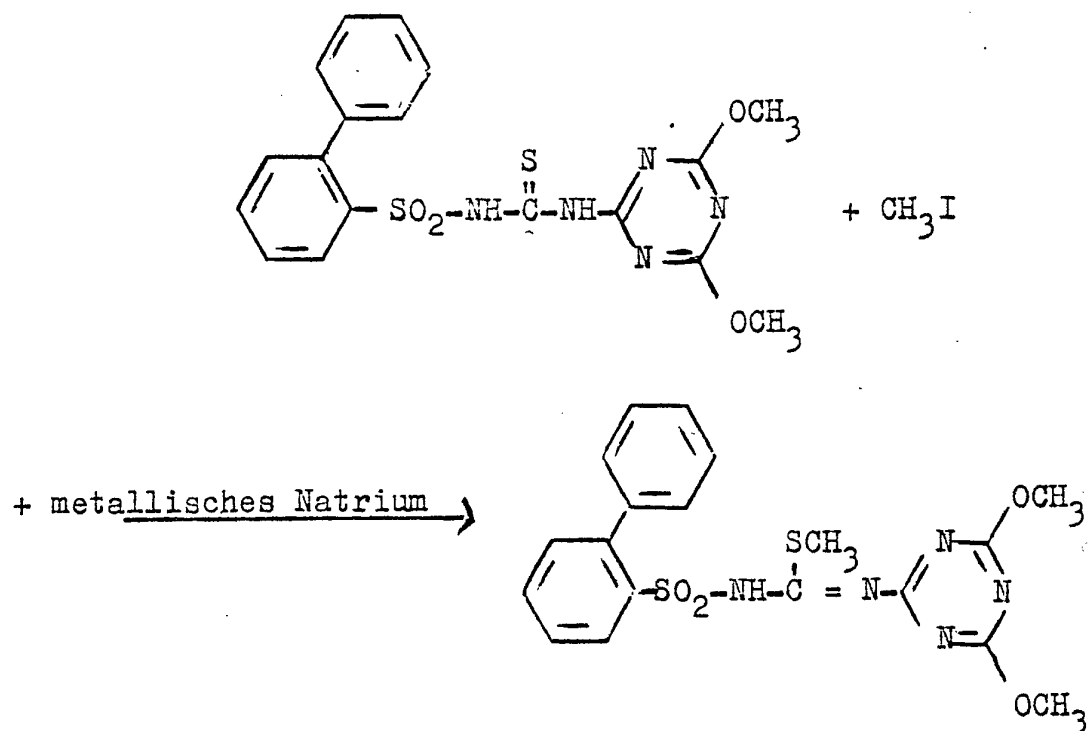
In dem Verfahren zur Herstellung des substituierten Phenylsulfonylisothioharnstoff-Derivats der allgemeinen Formel (II), das durch das vorstehende Reaktionsschema dargestellt ist, umfassen spezielle Beispiele für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (VI):

- 1-(2-Biphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)thioharnstoff,
- 1-(2-Biphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)thioharnstoff,
- 3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-phenoxyphenylsulfonyl)thioharnstoff und
- 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-phenoxyphenylsulfonyl)thioharnstoff.

Beispiele für das Methylierungsmittel sind Methyljodid, Dimethylsulfat, Methylbromid und Methylchlorid.

Das vorstehende Verfahren sollte in Gegenwart einer Base durchgeführt werden. Beispiele für die Base sind metallisches Natrium, metallisches Kalium, metallisches Lithium, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid.

Das vorstehende Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im weinzeln erläutert:

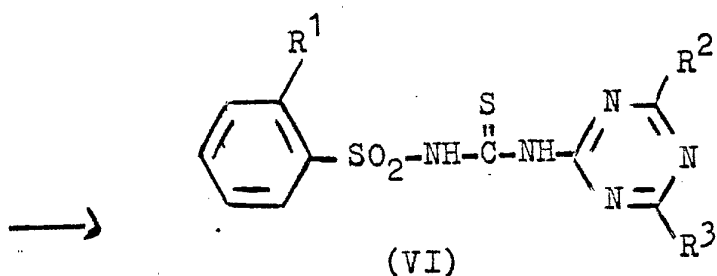
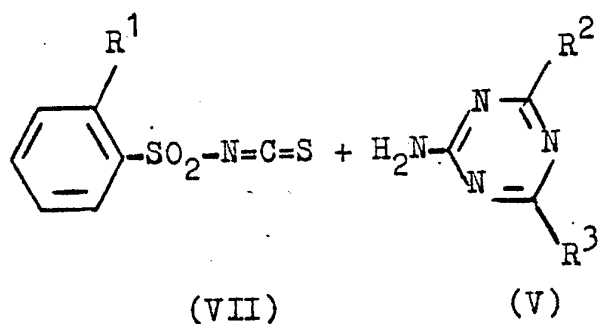


Das obige Verfahren wird vorzugsweise unter Verwendung des gleichen inerten Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels wie im Vorstehenden beschrieben durchgeführt, wodurch das angestrebte Produkt in hoher Reinheit mit hoher Ausbeute erhalten wird.

Die vorstehende Reaktion kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs durchgeführt werden, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen etwa -20°C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen etwa 0°C und etwa 100°C . Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Die substituierten Phenylsulfonylthioharnstoff-Derivate der allgemeinen Formel (VI), die Zwischenprodukte sind, können beispielsweise mittels des folgenden Verfahrens (iv) hergestellt werden.

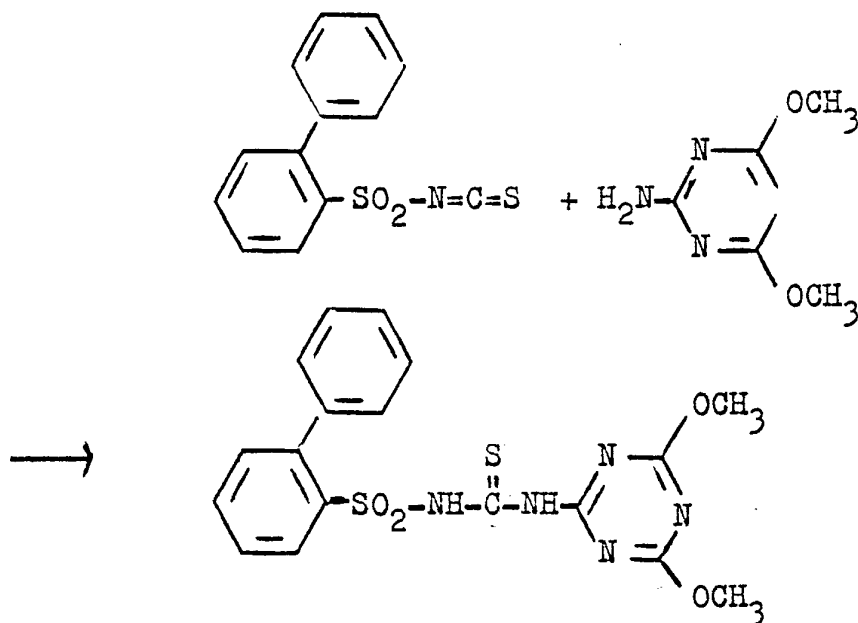
Verfahren (iv)



In den Formeln haben R^1 , R^2 und R^3 die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen.

In dem Verfahren zur Herstellung der substituierten Phenylsulfonylthioharnstoff-Derivate der allgemeinen Formel (VI), das durch das vorstehende Reaktionsschema dargestellt ist, sind spezielle Beispiele für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (VII) 2-Phenylbenzolsulfonylisothiocyanat und 2-Phenoxybenzolsulfonylisothiocyanat. Spezielle Beispiele für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (V) können die gleichen Verbindungen sein, die für die Reaktion (ii) angegeben wurden.

Das vorstehende Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen erläutert:



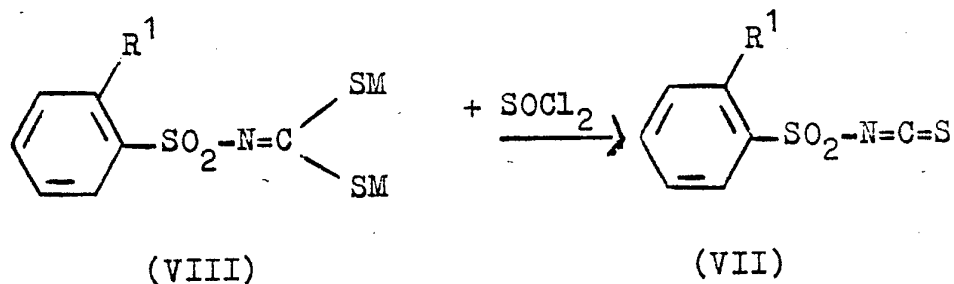
Das obige Verfahren wird vorzugsweise unter Verwendung des gleichen inerten Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels wie im Vorstehenden beschrieben durchgeführt, wodurch das angestrebte Produkt in hoher Reinheit mit hoher Ausbeute erhalten wird.

Die vorstehende Reaktion kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs durchgeführt werden, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen etwa -20°C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen etwa 0°C und etwa 100°C . Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, bei vermindertem oder erhöhtem Druck zu arbeiten.

Die Reaktion kann durch Verwendung einer organischen Base wie Triethylamin und Diazabicyclooctan als Katalysator gefördert werden.

Die substituierten Benzolsulfonylisothiocyanate der allgemeinen Formel (VII), die Zwischenprodukte sind, können beispielsweise mittels des folgenden Verfahrens (v) hergestellt werden.

Verfahren (v)



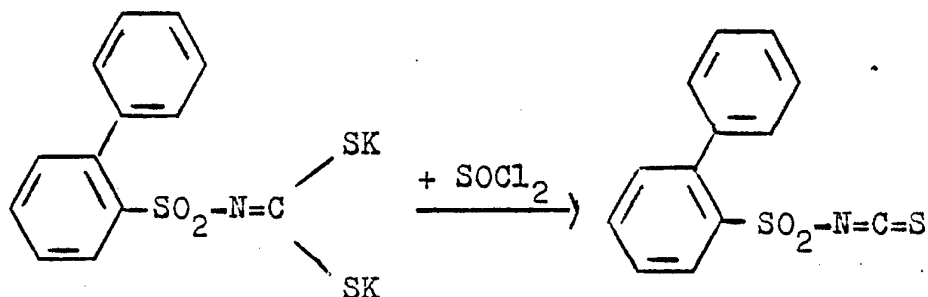
In den Formeln haben R^1 und M die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen.

In dem Verfahren zur Herstellung der substituierten Benzolsulfonylisothiocyanate der allgemeinen Formel (VII), das durch das vorstehende Reaktionsschema dargestellt ist, sind spezielle Beispiele für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (VIII) Kalium-

N-(2-biphenylylsulfonyl)carbonimidodithioat und Kalium-N-(2-phenoxyphenylsulfonyl)carbonimidodithioat. Statt der Kaliumsalze können auch die entsprechenden Salze anderer Alkalimetalle wie Natrium und Lithium verwendet werden.

In gleicher Weise können Phosgen oder Trichloromethylchloroameisensäureester an Stelle des Ausgangs-Thionylchlorids umgesetzt werden.

Das vorstehende Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen erläutert:

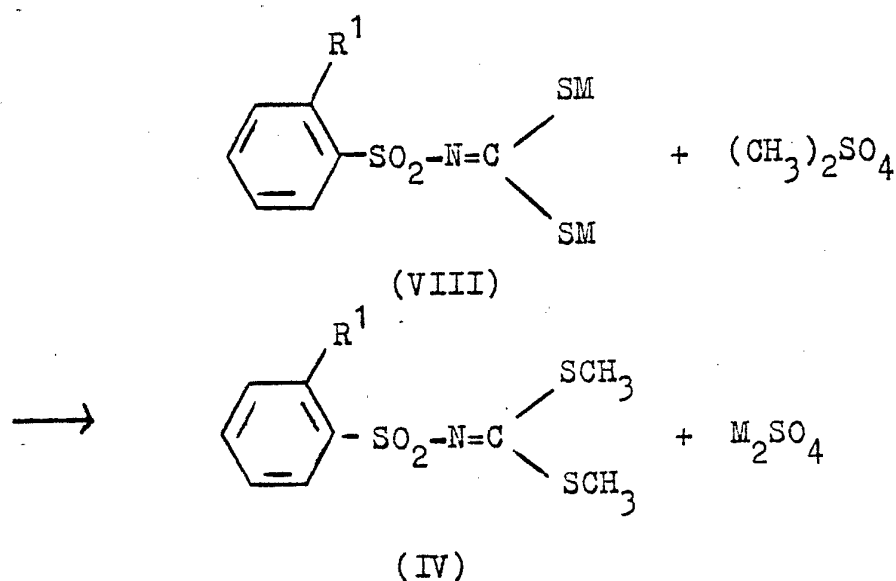


Das obige Verfahren wird vorzugsweise unter Verwendung des gleichen inerten Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels wie im Vorstehenden beschrieben durchgeführt, wodurch das angestrebte Produkt in hoher Reinheit mit hoher Ausbeute erhalten wird.

Die vorstehende Reaktion kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs durchgeführt werden, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen etwa -20 °C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen etwa 0 °C und etwa 100 °C. Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Die Dimethyl-N-(substituiertes Phenylsulfonyl)carbonimidodithioate der allgemeinen Formel (IV), die Zwischenprodukte sind, können beispielsweise mittels des folgenden Verfahrens (vi) synthetisiert werden.

Verfahren (vi)

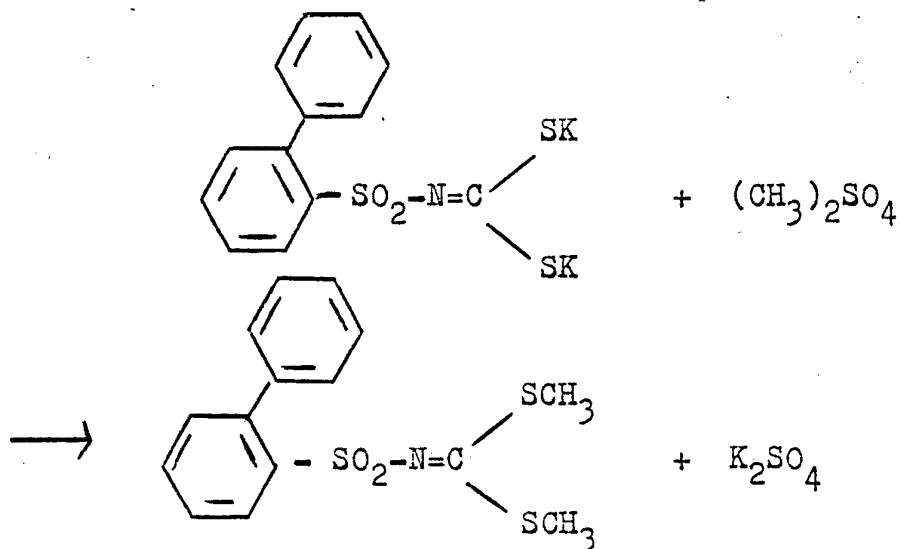


In den Formeln haben R^1 und M die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen.

In dem Verfahren zur Herstellung der Dimethyl-N-(substituiertes Phenylsulfonyl)carbonimidodithioate der allgemeinen Formel (IV), das durch das vorstehende Reaktionsschema dargestellt ist, können spezielle Beispiele für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (VIII) die gleichen Verbindungen sein, die für das Verfahren (v) angegeben wurden.

Beispiele für das Methylierungsmittel können neben Dimethylsulfat, das in dem vorstehenden Reaktionsschema angegeben ist, diejenigen Verbindungen sein, die im Vorstehenden für das Verfahren (iii) genannt wurden.

Das vorstehende Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen erläutert:

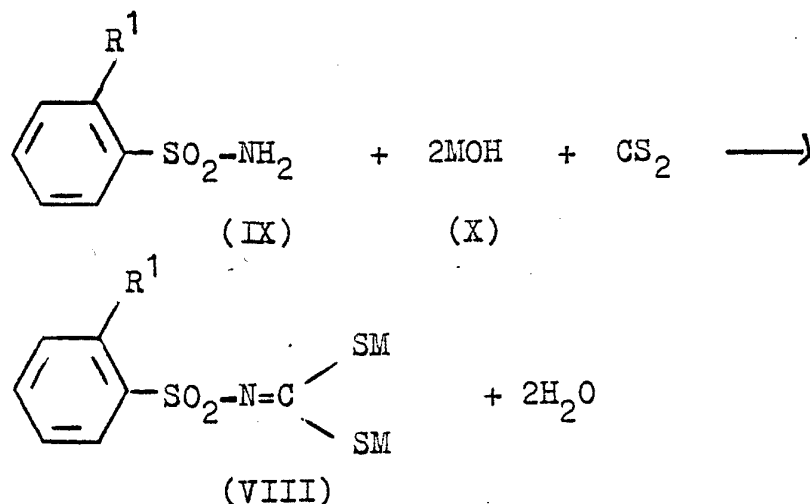


Das obige Verfahren wird vorzugsweise unter Verwendung des gleichen inerten Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels wie im Vorstehenden beschrieben durchgeführt, wodurch das angestrebte Produkt in hoher Reinheit mit hoher Ausbeute erhalten wird.

Die vorstehende Reaktion kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs durchgeführt werden, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen etwa -20°C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen etwa 0°C und etwa 100°C . Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Die Alkalimetall-Salze der N-(substituiertes Phenylsulfonyl)carbonimidodithioate der allgemeinen Formel (VIII), die Zwischenprodukte sind, können beispielsweise mittels des folgenden Verfahrens (vii) synthetisiert werden.

Verfahren (vii)

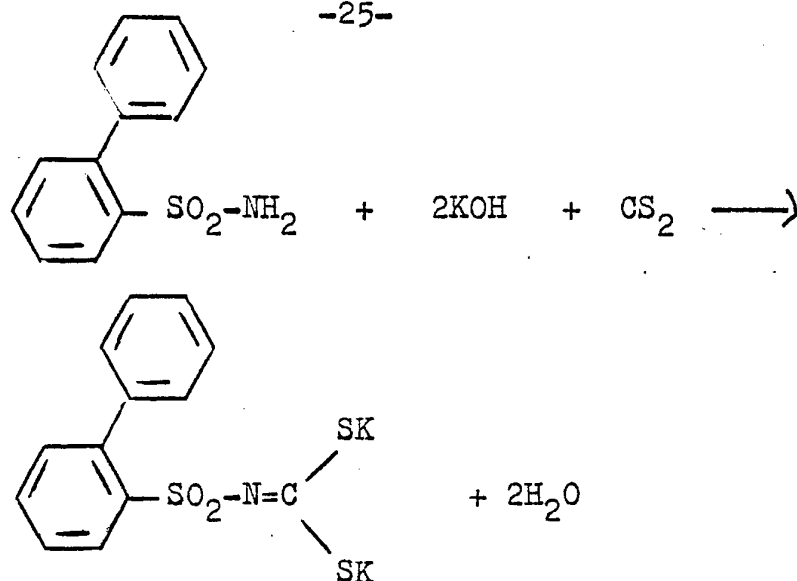


In den Formeln haben R^1 und M die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen.

In dem Verfahren zur Herstellung der Alkali-Salze der N-(substituiertes Phenylsulfonyl)carbonimidodithioate der allgemeinen Formel (VIII), das durch das vorstehende Reaktionsschema dargestellt ist, sind spezielle Beispiele für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (IX) 2-Phenylbenzolsulfonamid und 2-Phenoxybenzolsulfonamid.

In gleicher Weise sind spezielle Beispiele für die Ausgangs-Verbindung der allgemeinen Formel (X) Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid und Lithiumhydroxid.

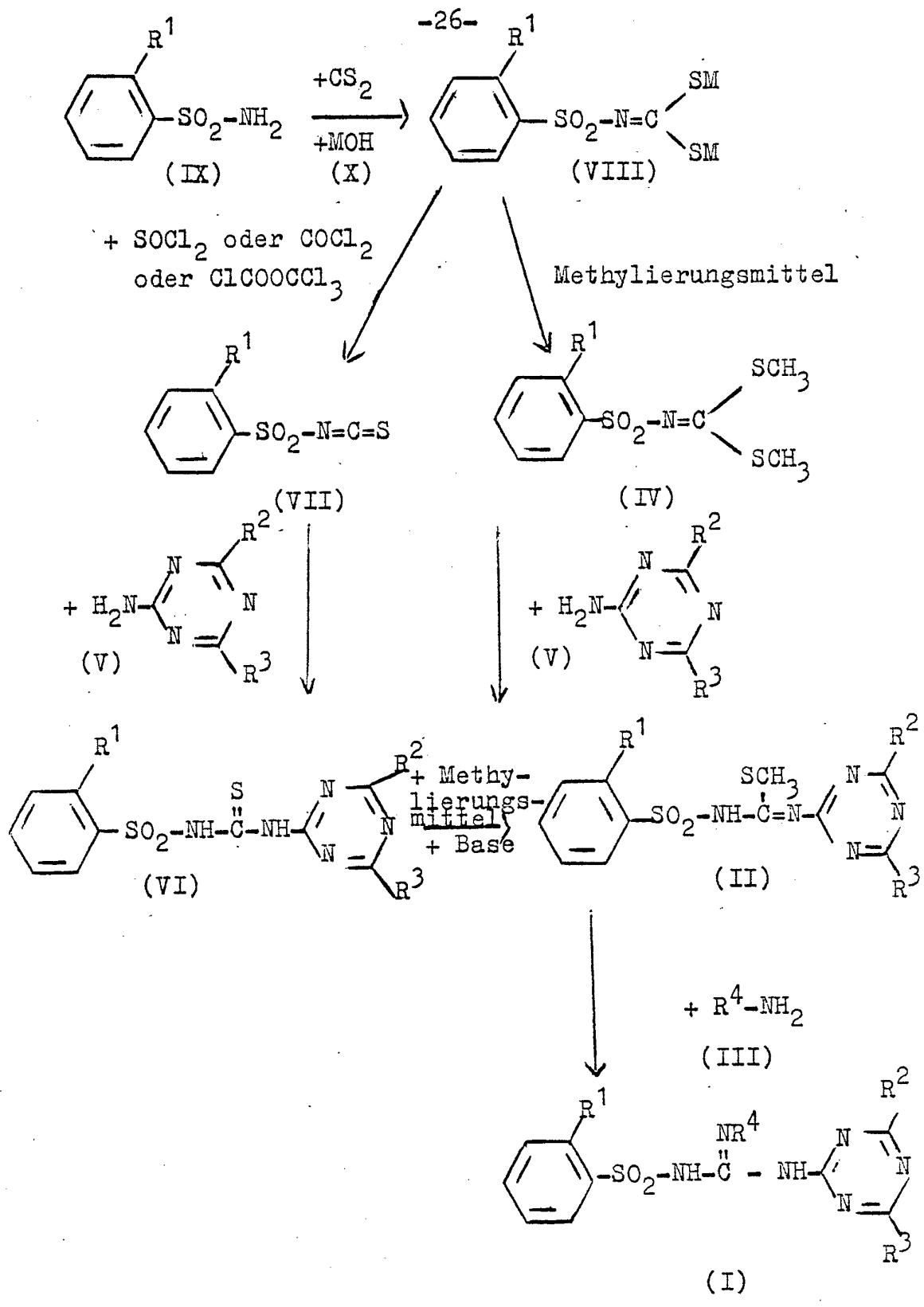
Das vorstehende Verfahren wird durch das folgende typische Beispiel im einzelnen erläutert:



Das obige Verfahren wird vorzugsweise unter Verwendung des gleichen inerten Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels wie im Vorstehenden beschrieben durchgeführt, wodurch das angestrebte Produkt in hoher Reinheit mit hoher Ausbeute erhalten wird.

Die vorstehende Reaktion kann innerhalb eines breiten Temperaturbereichs durchgeführt werden, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen etwa -20°C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen etwa 0°C und etwa 100°C . Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Die substituierten Phenylsulfonylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können auch dadurch hergestellt werden, daß mit dem obigen Verfahren (vii) als Reaktion der ersten Stufe begonnen wird und ohne Abtrennung der Zwischenprodukte die Reaktionen nacheinander durchgeführt werden. Die Reaktionen insgesamt sind im Folgenden schematisch dargestellt:



Zur Verwendung als Herbizide können die durch die allgemeine Formel (I) bezeichneten Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung als solche unmittelbar nach dem Verdünnen mit Wasser oder in Form verschiedenartiger Präparate, wie sie gewöhnlich unter Verwendung agrochemischer Hilfsstoffe hergestellt werden, mittels der in der Landwirtschaft üblichen Verfahren angewandt werden. Beim praktischen Einsatz werden die herbiziden Zusammensetzungen in ihren verschiedenen Formen entweder unmittelbar oder nach dem Verdünnen mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen aufgebracht. Beispiele für die agrochemisch unbedenklichen Hilfsstoffe, auf die hier Bezug genommen wird, sind Verdünnungsmittel (Lösungsmittel, Streckmittel, Träger), oberflächenaktive Stoffe (Lösungsvermittler, Emulgatoren, Dispergiermittel, Netzmittel), Stabilisatoren, Haftmittel, Aerosol-Treibmittel und Synergisten.

Beispiele für die Lösungsmittel sind Wasser und organische Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (z. B. n-Hexan, Petrolether, Naphtha, Erdöl-Fraktion (z. B. Paraffinwachse, Kerosin, Leichtöle, Mittelöle, Schweröle), Benzol, Toluol und Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Methylenchlorid, Kohlenstoff-tetrachlorid, Trichloroethylen, Ethylenchlorid, Ethylendichlorid, Chlorbenzol und Chloroform), Alkohole (z. B. Methylalkohol, Ethylalkohol, Propylalkohol und Ethylenglycol), Ether (z. B. Ethylether, Ethylenoxid und Dioxan), Alkohol-ether (z. B. Ethylenglycol-monomethylether), Ketone (z. B. Aceton und Isophoron, Ester (z. B. Ethylacetat und Amylacetat), Amide (z. B. Dimethylformamid und Dimethylacetamid) und Sulfoxide (z. B. Dimethylsulfoxid).

Beispiele für die Streckmittel oder Träger umfassen anorganische Pulver, beispielsweise Schwefel, Löschkalk, Magnesiumkalk, Gips, Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Perlit, Bimsstein, Calcit, Diatomeenerde, amorphes Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zeolithe und Tonminerale (z. B. Pyrophyllit, Talkum, Montmorillonit, Beidellit, Vermikulit, Kaolinit und Glimmer), pflanzliche Pulver wie beispielsweise Getreidepulver, Stärkearten, verarbeitete Stärkearten, Zucker, Glucose und zerkleinerte Stengel von Pflanzen, sowie Pulver aus synthetischen Harzen wie Phenol-Harzen, Harnstoff-Harzen und Vinylchlorid-Harzen.

Beispiele für die oberflächenaktiven Mittel umfassen anionische oberflächenaktive Mittel wie Alkylschwefelsäureester (z. B. Natriumaurylsulfat), Arylsulfonsäure-Salze (z. B. Alkylarylsulfonsäure-Salze und Natriumalkylnaphthalinsulfonate), Bernsteinsäure-Salze und Salze von Schwefelsäureestern von Polyethylenglycol-alkylarylethern, kationische oberflächenaktive Mittel wie Alkylamine (z. B. Laurylamin, Stearyltrimethylammoniumchlorid und Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid) und Polyoxyethylenalkylamine, nicht-ionische oberflächenaktive Mittel wie Polyoxyethylenglycolether (z. B. Polyoxyethylenalkylarylether und deren Kondensationsprodukte), Polyoxyethylenglycolester (z. B. Polyoxyethylenfettsäureester) und Ester mehrwertiger Alkohole (z. B. Polyoxyethylensorbitan-monolaurat) sowie amphotere oberflächenaktive Mittel.

Beispiele für andere Hilfsstoffe umfassen Stabilisatoren, Haftmittel (z. B. landwirtschaftliche Seifen, Casein-Kalk, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Haft-

mittel vom Vinylacetat-Typ und Acryl-Haftmittel), wirkungsverlängernde Mittel, Dispersions-Stabilisatoren (z. B. Casein, Tragant, Carboxymethylcellulose und Polyvinylalkohol) und synergistische Mittel.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können mittels der allgemeinen auf dem Gebiet der Agrochemikalien gebräuchlichen Verfahren zu verschiedenen Präparaten formuliert werden. Beispiele für solche Anwendungsformen sind emulgierbare Konzentrate, Öle, benetzbare Pulver, lösliche Pulver, Suspensionen, Stäubemittel, Granulat, pulvrige Mittel und Kapseln.

Die herbiziden Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können von etwa 0,001 bis etwa 100 Gew.-% vorzugsweise etwa von 0,005 bis 95 Gew.-% der vorerwähnten Wirkstoffe enthalten.

Für den praktischen Gebrauch beträgt die geeignete Menge der aktiven Verbindung in den vorgenannten Mitteln in ihren verschiedenen Formen und gebrauchsfertigen Präparaten beispielsweise etwa 0,01 bis etwa 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,05 bis etwa 60 Gew.-%.

Der Gehalt des Wirkstoffs kann in geeigneter Weise je nach der Form des Präparats oder Mittels, dem Verfahren, Zweck, der Zeit und dem Ort seiner Anwendung, dem Zustand des Auftretens der Unkräuter etc. variiert werden.

Erforderlichenfalls können die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung weiterhin auch in Kombination mit anderen Agrochemikalien verwendet werden, beispielsweise mit Insektiziden, Fungiziden, Mitiziden,

Nematiziden, Anti-Virus-Mitteln, anderen Herbiziden, Pflanzen-Wachstumsregulatoren und Lockstoffen (z. B. Organophosphorester-Verbindungen, Carbamat-Verbindungen, Dithio(oder thiol)carbamat-Verbindungen, organischen Chlor-Verbindungen, Dinitro-Verbindungen, organischen Schwefel- oder Metall-Verbindungen, Antibiotika, substituierten Diphenylether-Verbindungen, Harnstoff-Verbindungen und Triazin-Verbindungen) und/oder Düngemitteln.

Die den im Vorstehenden bezeichneten Wirkstoff enthaltenden verschiedenartigen Mittel und gebrauchsfertigen Präparate können mittels verschiedener Verfahren zur Anwendung gebracht werden, wie sie allgemein für das Aufbringen von Agrochemikalien gebräuchlich sind, beispielsweise durch Sprühen (Versprühen von Flüssigkeiten, Vernebeln, Zerstäuben, Stäuben, Streuen von Granulat, Wasser-Oberflächenbehandlung und Gießen) und Bodenbehandlung (Vermischen mit dem Boden und Streuen). Sie können auch mittels des sogenannten Ultra-Low-Volume-Sprühverfahrens aufgebracht werden. Nach diesem Verfahren kann der Wirkstoff sogar in einer Konzentration von 100 % zur Anwendung gelangen.

Die Aufwandmenge pro Flächeneinheit beträgt beispielsweise etwa 0,1 bis etwa 3,0 kg/ha, vorzugsweise etwa 0,2 bis etwa 1 kg/ha. In besonders gelagerten Fällen können oder sollten sogar die Aufwandmengen außerhalb des angegebenen Bereichs liegen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein herbizides Mittel zur Verfügung gestellt, das als Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) sowie ein Verdünnungsmittel (ein Lösungsmittel und/oder ein Streck-

mittel und/oder einen Träger) und/oder ein oberflächenaktives Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einen Stabilisator, ein Haftmittel, ein synergistisches Mittel etc. enthält.

Die vorliegende Erfindung macht weiterhin ein Verfahren zur Unkrautbekämpfung verfügbar, das darin besteht, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein oder in Form einer Mischung mit einem Verdünnungsmittel (einem Lösungsmittel und/oder einem Streckmittel und/oder einem Träger) und/oder einem oberflächenaktiven Mittel und, falls weiterhin erforderlich, einem Stabilisator, einem Haftmittel, einem synergistischen Mittel etc. auf Unkräuter und/oder ihren Lebensraum aufgebracht wird.

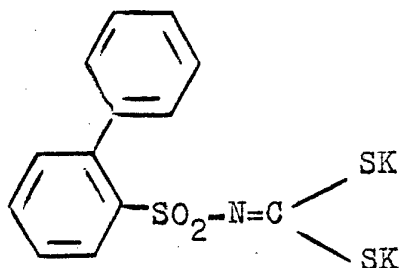
Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ist jedoch nicht auf diese beschränkt.

Beispiel 1

Synthese eines Zwischenprodukts der allgemeinen Formel (VIII):

115,5 g 2-Phenylbenzolsulfonamid wurden in 500 ml Dimethylformamid gelöst, und 38 g Carbondisulfid und 28 g Kaliumhydroxid wurden zu der entstandenen Lösung hinzugefügt. Die Mischung wurde 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Kaliumhydroxid (28 g) wurde der Reaktionsmischung zugesetzt, und die Mischung wurde bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Dann wurden 400 ml Ethylacetat tropfenweise hinzugegeben, wodurch blaßgelbe Kristalle aus-

fielen. Die Kristalle wurden filtriert und mit Ethylacetat gewaschen, wonach 160 g Kalium-N-(2-biphenylsulfonyl)carbonimidodithioat der nachstehenden Formel erhalten wurden.



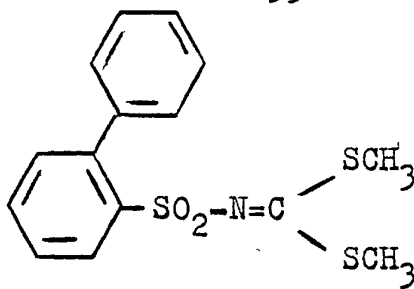
(Verbindung Nr. VIII-1)

Nach der gleichen Arbeitsweise wie im vorstehenden Beispiel 1 wurde Kalium-N-(2-phenoxyphenylsulfonyl)carbonimidodithioat (Verbindung Nr. VIII-2) synthetisiert.

Beispiel 2

Synthese eines Zwischenprodukts der allgemeinen Formel (IV):

77 g Kalium-N-(2-biphenylsulfonyl)carbonimidodithioat wurden in 200 ml Dimethylformamid gelöst, und 50,4 g Dimethylsulfat wurden tropfenweise im Laufe von 1 h bei 60 °C zu der Lösung hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung 2 h auf 70 °C bis 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in 1 l Wasser gegossen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, wonach 65 g Dimethyl-N-(2-biphenylsulfonyl)carbonimidodithioat der nachstehenden Formel erhalten wurden; Schmp.: 115-117 °C.



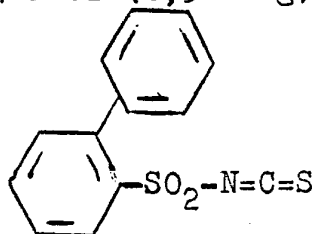
(Verbindung Nr. IV - 1)

Nach im wesentlichen der gleichen Arbeitsweise wie im vorstehenden Beispiel 2 wurde Dimethyl-N-(2-phenoxyphenylsulfonyl)carbonimidodithioat (Verbindung Nr. IV-2) synthetisiert.

Beispiel 3

Synthese eines Zwischenprodukts der allgemeinen Formel (VII):

77 g Kalium-N-(2-biphenylsulfonyl)carbonimidodithioat wurden in 100 ml Toluol suspendiert, und 37 ml Thionylchlorid wurden tropfenweise im Laufe von 1 h bei 0 °C bis 10 °C hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck konzentriert und unter vermindertem Druck destilliert, wonach 30 g 2-Phenylbenzolsulfonylisothiocyanat der nachstehenden Formel erhalten wurden; Sdp.: 170 °C/0,67 mbar (0,5 mmHg).



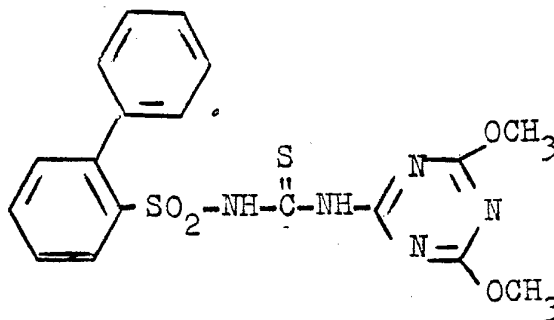
(Verbindung Nr. VII-1)

Nach im wesentlichen der gleichen Arbeitsweise wie im vorstehenden Beispiel 3 wurde 2-Phenoxybenzolsulfonyl-isothiocyanat (Verbindung Nr. VII-2) synthetisiert.

Beispiel 4

Synthese eines Zwischenprodukts der allgemeinen Formel (VI):

15,6 g 2-Amino-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin wurden in 300 ml trockenem Toluol suspendiert, und 27,5 g 2-Phenylbenzolsulfonylisothiocyanat wurden hinzugegeben. Die Mischung wurde 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag durch Filtration gesammelt und aus Ethanol umkristallisiert, wonach 35 g 1-(2-Biphenylylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)thioharnstoff der nachstehenden Formel erhalten wurden; Schmp.: 192-193 °C.



(Verbindung Nr. VI-1)

Nach im wesentlichen der gleichen Arbeitsweise wie im vorstehenden Beispiel 4 wurden die folgenden Verbindungen synthetisiert.

(Verbindung Nr. VI-2) 1-(2-Biphenylylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)thioharnstoff;

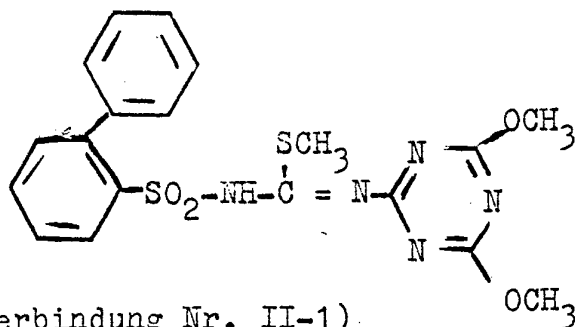
(Verbindung Nr. VI-3) 3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-phenoxyphenylsulfonyl)thioharnstoff;

(Verbindung Nr. VI-4) 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-phenoxyphenylsulfonyl)thioharnstoff.

Beispiel 5

Synthese eines Zwischenprodukts der allgemeinen Formel (II):

4,31 g 1-(2-Biphenylylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)thioharnstoff wurden in 50 ml trockenem Acetonitril suspendiert. Eine Lösung von 0,3 g metallischem Natrium in 10 ml Ethanol wurde der Suspension zugesetzt, und die Mischung wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 1,85 g Methyljodid hinzugefügt, und die Mischung wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in 100 ml Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Das Methylenchlorid wurde unter vermindertem Druck aus dem Extrakt abdestilliert, und der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert, wonach 2,1 g 1-(2-Biphenylylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-2-methylisothioharnstoff der nachstehenden Formel erhalten wurden; Schmp.: 135-137 °C.



Nach im wesentlichen der gleichen Arbeitsweise wie im vorstehenden Beispiel 5 wurden die folgenden Verbindungen synthetisiert.

- (Verbindung Nr. II-2) 1-(2-Biphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-methylisothioharnstoff;
- (Verbindung Nr. II-3) 3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-phenoxyphenylsulfonyl)-2-methylisothioharnstoff;
- (Verbindung Nr. II-4) 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-phenoxyphenylsulfonyl)-2-methylisothioharnstoff.

Beispiel 6

Synthese eines Zwischenprodukts der allgemeinen Formel (II):

15,6 g 2-Amino-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin wurden in 300 ml trockenem Dimethylformamid suspendiert, und 4 g Natriumhydrid (ölig, 60 %) wurden der Suspension zugesetzt. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Weiterhin wurden 33,7 g Dimethyl-N-(2-biphenylsulfonyl)carbonimidodithioat hinzugefügt, und die Mischung wurde einen Tag und eine Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 2l Wasser gegossen und filtriert. Das Filtrat wurde schwach angesäuert, wonach weiße Kristalle ausfielen. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und aus Ethanol umkristallisiert, wonach 36,2 g 1-(2-Biphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-2-methylisothioharnstoff (Verbindung Nr. II-1), die gleiche

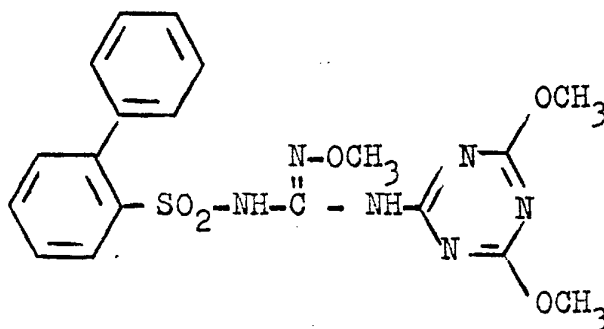
Verbindung wie in Beispiel 5, erhalten wurden. Der Schmelzpunkt des Produkts betrug 135-137 °C.

Es wurde sichergestellt, daß nach im wesentlichen der gleichen Arbeitsweise wie im vorstehenden Beispiel 6 die Verbindungen Nr. II-2, II-3 und II-4 in einfacher Weise synthetisiert werden konnten.

Beispiel 7

Synthese der Endprodukt-Verbindung der allgemeinen Formel (I):

4,45 g 1-(2-Biphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-2-methylisothioharnstoff wurden in 50 ml Dioxan gelöst, und 2,35 g O-Methylhydroxylamin wurden zu der Lösung hinzugefügt. Die Mischung wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, und der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert, wonach 3,1 g N-(2-Biphenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-N''-(methoxy)guanidin der nachstehenden Formel erhalten wurden; Schmp.: 189 - 190,5 °C.



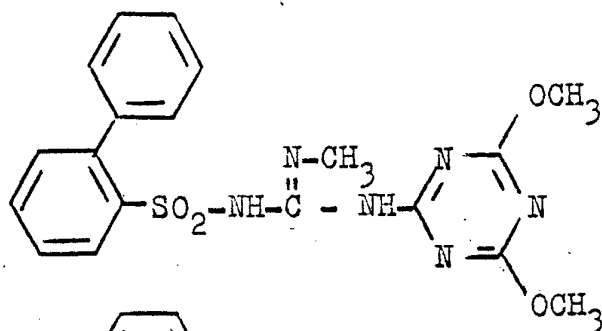
(Verbindung Nr. I-1)

Nach im wesentlichen der gleichen Arbeitsweise wie im vorstehenden Beispiel 7 wurden die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen synthetisiert.

Tabelle 1

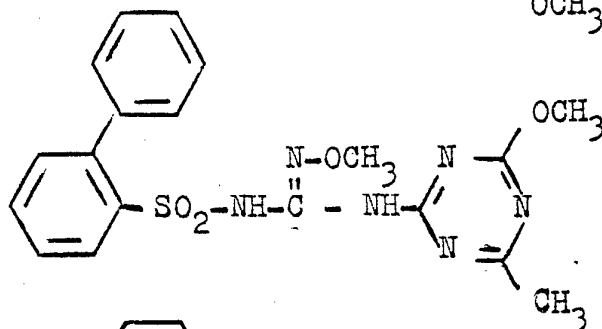
Verbin-
dung Nr.

I - 2



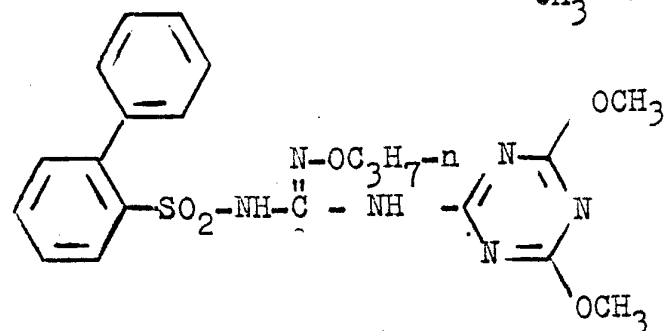
Schmp.
164-167 °C

I - 3



Schmp.
138-141 °C

I - 4



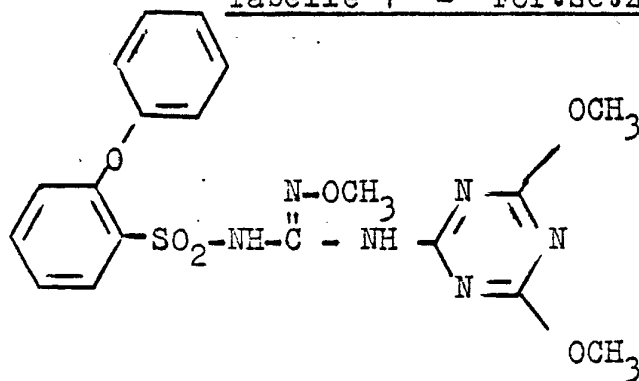
Schmp.
157-162 °C

Fortsetzung folgende Seite

Tabelle 1 - Fortsetzung

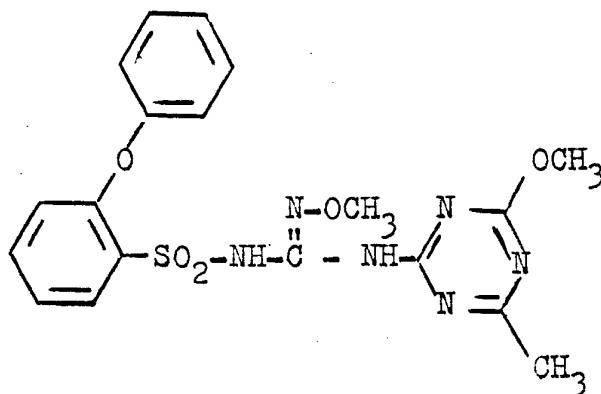
Verbin-
dung Nr.

I - 5



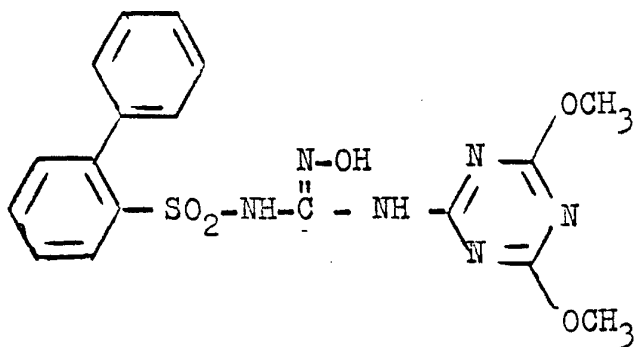
Schmp.
173-175 °C

I - 6



Schmp.
141-144 °C

I - 7



Schmp.
202-204 °C

Beispiel 8

Benetzbares Pulver.

15 Teile der Verbindung Nr. I-1 der Erfindung, 80 Teile eines Gemisches (1:5) aus pulvriger Diatomeenerde und Tonpulver, 2 Teile Natriumalkylbenzolsulfonat und 3 Teile Natriumalkylnaphthalinsulfonat/Formaldehyd-Kondensat werden pulverisiert und zu einem benetzbaren Pulver vermischt. Dieses wird mit Wasser verdünnt und auf Unkräuter und/oder ihren Lebensraum aufgetropft.

Beispiel 9

Emulgierbares Konzentrat.

30 Teile der Verbindung Nr. I-2 der Erfindung, 55 Teile Xylol, 8 Teile Polyoxyethylen-alkylphenylether und 7 Teile Calciumalkylbenzolsulfonat werden unter Rühren miteinander vermischt, wodurch ein emulgierbares Konzentrat hergestellt wird. Dieses wird mit Wasser verdünnt und auf Unkräuter und/oder ihren Lebensraum aufgetropft.

Beispiel 10

Stäubemittel.

2 Teile der Verbindung Nr. I-3 der Erfindung und 98 Teile Tonpulver wurden pulverisiert und gemischt, wodurch ein Stäubemittel hergestellt wird. Dieses wird über Unkräutern und/oder ihrem Lebensraum ausgestreut.

Beispiel 11

Stäubemittel.

Die Verbindung Nr. I-4 der Erfindung (1,5 Teile), 0,5 Teile Isopropylhydrogenphosphat (PAP) und 98 Teile Tonpulver wurden pulverisiert und gemischt, wodurch ein Stäubemittel hergestellt wurde. Dieses wird über Unkräutern und/oder ihrem Lebensraum ausgestreut.

Beispiel 12

Granulat.

Wasser (25 Teile) wird zu einer Mischung aus 10 Teilen der Verbindung Nr. I-3 der Erfindung, 30 Teilen Bentonit (Montmorillonit), 58 Teilen Talkum und 2 Teilen Ligninsulfonat zugesetzt, und das Gemisch wird gut geknetet. Die Mischung wird mittels eines Extruder-Granulators zu einem Granulat mit einer Korngröße von 0,43 bis 2,0 mm (10 bis 40 mesh) verarbeitet und bei 40 °C bis 50 °C getrocknet, wodurch ein Granulat gebildet wird. Dieses wird über Unkräutern und/oder ihrem Lebensraum ausgestreut.

Beispiel 13

Granulat.

Ein Drehmischer wird mit 95 Teilen Tonmineral-Teilchen mit einer Teilchengrößen-Verteilung im Bereich von 0,2, bis 2 mm beschickt, und unter Drehen des Mixers werden 5 Teile der in einem organischen Lösungsmittel gelösten Verbindung Nr. I-1 der Erfindung zur gleichmäßigen Benetzung auf die Tonmineral-Teilchen aufgesprüht. Die Teilchen werden dann bei 40 °C bis 50 °C ge-

trocknet, wodurch ein Granulat gebildet wird. Dieses wird über Unkräutern und/oder ihrem Lebensraum ausgestreut.

Beispiel 14

Prüfung der Wirkung gegen im Wasser wachsende Reisfeld-Unkräutern durch Behandlung des Bodens sowie der Stengel und Blätter unter Bewässerungs-Bedingungen (Topf-Test):

Wirkstoff-Präparat:

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton;

Emulgator: 1 Gewichtsteil Benzyloxypolyglycolether.

Zur Herstellung eines Wirkstoff-Präparates wird 1 Gew.-Teil jeder der aktiven Verbindungen mit dem Träger und Emulgator in den vorbezeichneten Mengen vermischt, und eine vorher festgelegte Menge des resultierenden emulgierbaren Konzentrats wurde mit Wasser verdünnt.

Test-Verfahren:

Reis-Kulturboden wurde in Wagner-Töpfe (2 dm^2) gefüllt, und zwei Reis-Setzlinge (Varietät: Kinnampu) im 2- bis 3-Blattstadium (Pflanzenhöhe etwa 10 cm) wurden in jeden Topf umgepflanzt. Samen von *Monochoria vaginalis*, *Scirpus juncoides* und breitblättrigen Unkräutern, kleine Stücke von *Eleocharis acicularis* L. und Knollen von *Cyperus serotinus* und *Sagittaria pygmaea* wurden eingesetzt, und der Boden in den Töpfen wurde in feuchtem Zustand gehalten. Etwa 7 bis 9 Tage nach der Einsaat wurden die Töpfe mit Wasser bis zu einer Tiefe von etwa 6 cm gefüllt. Eine vorher festgelegte Menge des Wirk-

stoffs wurde in Form einer Emulsion mittels einer Pipette dem Wasser zugegeben. Nach der Behandlung wurde das Wasser im Laufe von zwei Tagen mit einer Geschwindigkeit von 2 bis 3 cm pro Tag aus den Töpfen heraus-sickern gelassen. Danach wurde die Wassertiefe in den Töpfen bei etwa 3 cm gehalten. In der vierten Woche nach der chemischen Behandlung wurden die herbiziden Wirkung und der Grad der Phytotoxizität mit Hilfe einer Skala von 0 bis 5 nach dem folgenden Maßstab bewertet.

Bewertung Herbizide Wirkung

(bezogen auf die unbehandelte Fläche)

5	wenigstens 95 % (verdorrt)
4	wenigstens 80 %, jedoch weniger als 95 %
3	wenigstens 50 %, jedoch weniger als 80 %
2	wenigstens 30 %, jedoch weniger als 50 %
1	wenigstens 10 %, jedoch weniger als 30 %
0	weniger als 10 % (unwirksam)

Bewertung Phytotoxizitätsrate gegenüber Reis

(bezogen auf die unbehandelte Fläche)

5	wenigstens 90 % (Ausrottung)
4	wenigstens 50 %, jedoch weniger als 90 %
3	wenigstens 30 %, jedoch weniger als 50 %
2	wenigstens 10 %, jedoch weniger als 30 %
1	mehr als 0 %, jedoch weniger als 10 %
0	0 % (keine Phytotoxizität)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Verbin- dung	Wirkstoff- Menge	Herbizide Wirkung Unkräuter					Phytotoxizität gegen Reis	
Nr.	kg/ha	A	B	C	D	E	F	
I-1	0,5	5	5	5	5	4	5	0
I-3	0,5	5	5	5	5	4	5	0
I-4	0,5	5	5	5	5	4	5	0
I-6	0,5	5	5	5	5	4	5	0
I-7	0,5	5	5	5	5	4	5	0
Vergleich:								
Simetryn	0,5	4	3	5	5	2	2	2

Anmerkung:

- Die Nummern der Verbindungen entsprechen den hierin angegebenen.
- Die Symbole A bis F bezeichnen die nachstehenden Unkräuter:
 - A: Eleocharis acicularis
 - B: Scirpus juncoides
 - C: Monochoria vaginalis
 - D: Breitblättrige Unkräuter (darunter Lindernia) procumbens, Rotala indica, Elatine triandra etc.)
 - E: Cyperus serotinus
 - F: Sagittaria pygmaea
- Vergleich: Simetryn (üblicher Name): 2,4-Bis(ethylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin.

Andere aktive Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung als die in Beispiel 14 aufgeführten zeigten den gleichen hervorragenden Wirkungsgrad.

Mittels des gleichen Testverfahrens wie im Beispiel 14 wurden die herbiziden Wirkungen der Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (VI), die neue Zwischenprodukte gemäß der vorliegenden Erfindung sind, getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

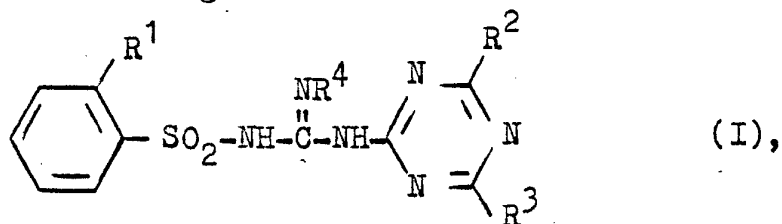
Verbin- dung Nr.	Wirkstoff- Menge kg/ha	Herbizide Wirkung						Phytotoxizität gegen Reis
		A	B	C	D	E	F	
II-1	0,5	5	5	5	5	4	5	0
VI-1	0,5	5	5	5	5	4	5	0

Anmerkung:

1. Die Nummern der Verbindungen entsprechen den im Vorstehenden angegebenen.
2. Die Symbole für die Unkräuter sind die gleichen wie in der Tabelle 2.

Erfindungsanspruch

1. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch den Gehalt an mindestens einem substituierten Phenylsulfonylguanidin-Derivat der allgemeinen Formel I



in der

- R^1 eine Phenyl- oder Phenoxy-Gruppe bezeichnet,
 R^2 und R^3 jeweils eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine niedere Alkoxy-Gruppe bezeichnen und
 R^4 ein Wasserstoff-Atom, eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine niedere Alkoxy-Gruppe bezeichnet,

neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

2. Verwendung von substituierten Phenylsulfonylguanidin-Derivaten der allgemeinen Formel (I) gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als selektive Herbizide für bewässerte Reisfelder eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Unkrautbekämpfung, gekennzeichnet dadurch, daß substituierte Phenylsulfonylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) gemäß Punkt 1 in Form eines Gemisches mit einem Verdünnungsmittel (einem Lösungsmittel

und/oder einem Streckmittel und/oder einem Träger)
und/oder einem oberflächenaktiven Mittel und, falls
weiterhin erforderlich, mit einem Stabilisator, einem
Haftmittel und einem synergistischen Mittel zur Anwen-
dung gebracht werden.

4. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, ge-
kennzeichnet dadurch, daß substituierte Phenylsulfonyl-
guanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I) gemäß Punkt
1 als Wirkstoffe mit einem oder mehreren der in Punkt 3
genannten zusätzlichen Bestandteile vermischt werden.